

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003155429  
PUBLICATION DATE : 30-05-03

APPLICATION DATE : 19-11-01  
APPLICATION NUMBER : 2001353679

APPLICANT : SEIKO EPSON CORP;

INVENTOR : WILLIAM MARRIT;

INT.CL. : C09D 11/00 B41J 2/01 B41M 5/00

TITLE : AQUEOUS INK COMPOSITION FOR USE IN INKJET PRINTER

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aqueous ink composition for inkjet recording that gives reliable printing performance and gives a recorded image having chroma equal to or superior to that of the corresponding dye-based ink prepared by using a water-soluble dye and has durability to a special paper and an ordinary paper.

SOLUTION: The aqueous ink composition for inkjet recording comprises water as the main solvent, at least one vat dye and at least one micelle-forming component. The micelle-forming component forms a micelle in an aqueous solution having a pH of higher than 8 wherein the micelle has an average diameter of greater than 20 nm to smaller than 150 nm as measured by photon correlation spectrometry.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-155429  
(P2003-155429A)

(43) 公開日 平成15年5月30日 (2003.5.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2001-353679(P2001-353679)

(22) 出願日 平成13年11月19日 (2001. 11. 19)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 ウィリアム マリット

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100095728

弁理士 上柳 雅彦 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェットプリンタに使用するための水性インク組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、信頼性のある印字性能を与え、そして水溶性染料を使用して調製される染料をベースにした対応するインクと同等以上の彩度を有する耐久性のある記録画像を専用紙および普通紙に与える、インクジェット記録用の水性インク組成物を提供することにある。

【解決手段】 前記インクは主たる溶剤としての水、少なくとも1つの建染染料および少なくとも1つのミセル形成成分を含む。ミセル形成成分は、pH値が8より高い水性溶液中でミセルを形成し、フォトン相関分光法によって測定されるミセルの平均直径は20nmより大きく150nmより小さい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 主たる溶剤としての水と、(b) 少なくとも1つの建染染料と、(c) 少なくとも1つのミセルを形成する成分と、から成ることを特徴とするインクジェット用水性インク組成物。

【請求項2】 前記ミセル形成成分は、pH値が8より高い水性溶液中でミセルを形成し、フォトン相関分光法によって測定されるその平均直径は20nmより大きく150nmより小さいことを特徴とする請求項1に記載のインク組成物。

【請求項3】 前記ミセル形成成分は、pH値が8より高い水性溶液中でポリアニオンとして存在することを特徴とする請求項1に記載のインク組成物。

【請求項4】 前記インクは、0.1ないし10%の建染染料と、0.1ないし40%のミセル形成成分と、50ないし99.8%の水性担持媒体とを含み、上記水性担持媒体は、水と、水と混和しうる共溶媒と、水溶性界面活性剤と、水溶性添加物との混合物であることを特徴とする請求項1に記載のインク組成物。

【請求項5】 請求項1～4の何れか一項に記載のインクを記録媒体に付着させることを特徴とする記録方法。

【請求項6】 請求項1～4の何れか一項に記載のインクの液滴を射出させて記録媒体に付着させることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項7】 請求項6に記載の方法によって記録される記録物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】本発明は、信頼性のある印字性能を有し、そして水性染料を使用して調製される染料をベースにした対応するインクと同等以上の彩度(クロマ)を有する耐久性のある記録画像を専用紙および普通紙に与える、インクジェット記録に使用する、水性インク組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェットによる記録は、プリンタが、たとえばコンピュータが生成するデジタル信号にตอบสนองしてインクの液滴を形成する、非インパクト式の記録方式である。インクの液滴は、紙または透明フィルムのような基材に付着させられる。インクジェットプリンタは、印字品質が高いこと、価格が安いこと、使用時の騒音が比較的少ないこと、グラフィクス描写力が良好であることにより商業的に広く受け入れられている。加熱(インクジェット)式および圧電式ドロップ・オン・デマンド・プリンタは、市場で大きな成功を収めており、パソコン用プリンタとしてオフィスおよび家庭で広く使用されている。

【0003】インクジェットプリンタに使用されるインクは、染料をベースにしたインクと、顔料をベースにしたインクとに分類することができる。通常、染料をベ

ースにしたインクは、専用紙上では極めて広いカラーガマットを有し、普通紙上でも中程度のカラーガマットを有する。染料をベースにしたインクは、多くの用途に対して満足すべき結果を与えるが、一般的には、本明細書において耐光性、耐オゾン性、耐水性、耐湿性および耐摩擦性で定義される耐久性の点で全体的に劣っている。記録された文書は、一定の保存性を有することが必要とされるため、このように、染料をベースにしたインクによる記録画像の耐久性が低いことは、重要な問題である。

【0004】他方、顔料をベースにしたインクの場合、耐久性がきわめて高く、十分な保存性のある記録文書を作成するには、染料をベースにしたインクより好ましいインクを調製することができる。専用紙に対してかなり広いカラーガマットを有する顔料をベースにした耐久性のあるインクは、従来技術において公知である。しかし残念ながら顔料をベースにしたこの種のインクは、染料をベースにした対応するインクと比べて、普通紙に対して、カラーガマットがかなり狭いことが知られている。同様に、顔料をベースにした耐久性のあるインクは、普通紙に対してカラーガマットが中程度であることも知られている。残念ながら顔料をベースにしたこうしたインクは、染料をベースにした対応するインクと比べて、専用紙に対して、カラーガマットがかなり狭いことが知られている。言い換えれば、染料をベースにした対応するインクと同等以上の彩度を有し、専用紙ばかりでなく普通紙に対しても耐久性のある記録画像を与える、顔料をベースにしたインク組成物の調製法が明らかにされているということは知られていない。

【0005】耐久性に優れた像を与えることができる染料の種類の一つは建染染料である。建染染料は、耐光性、耐オゾン性、耐水性および耐湿性に優れているため、繊維製品の染色に使用されている。市販されている標準的な形態では建染染料は水に全く溶解しない。この標準的な形態はしばしば酸化型と呼ばれている。特に注記しない限り、本明細書で使用される「建染染料」という用語は、標準的な酸化型を指す。建染染料は、酸化型で水に溶解しないため、そのままでは水性インクに使用することはできない。それに対してロイコ塩またはロイコ塩基と呼ばれる還元型の建染染料は水溶性である。可溶性ロイコ塩/塩基型への還元は、日常的には、アルカリ水溶液中でハイドロサルファイトナトリウムか、水素化ホウ素ナトリウムを使って行われる。還元された可溶性ロイコ塩/塩基型は非常に空気酸化されやすいため、空気中の酸素を厳格に排除するか、犠牲となる還元剤を使用するなど、特別な手段を講じなければ還元状態で維持することはできない。

【0006】建染染料は、色の本性が分子に基づいた染料であるため、専用紙ばかりでなく普通紙に対しても、染料をベースにした対応する水性インクと同等以上の彩度を有する像を与えることができる。それに対して、固体

状態での相互作用と個々の分子吸収の両方から色が発現する顔料の場合、得られる像の彩度は、対応する染料で得られる彩度よりも一般に劣っている。顔料をベースにしたインクの彩度が劣ることは、広く使用されている2種類の顔料、キナクリドンレッドか、フタロシアニンブルーを高濃度に含むインクで簡単に見ることができる。このように彩度が劣る理由は、こうしたタイプの顔料の色が固体状態の相互作用に大きく依存していることにある。

【0007】建染染料が、本来的な彩度と耐久性に優れていることから、建染染料をベースにしたインクが数例報告されている。これらの例について、以下に詳しく記述することにする。

【0008】特開昭57-18767号公報には、建染染料および／または硫化染料を含む記録液が記載されている。具体的には、ロイコ塩／塩基型を与える還元剤の存在下に建染染料および／または硫化染料を液媒体に溶解させることが記載されている。溶解させたあとで、溶解した還元染料は酸化されて、液媒体中に建染染料および／または硫化染料の分散液を形成する。また、特開昭57-18767号公報では分散剤が記録液の成分として特許請求されている。好ましい分散剤の例として、分子量が1000ないし100,000g/moleの範囲の高分子分散剤、たとえばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリメタアクリル酸塩、縮合ナフタレンスルホン酸塩、スチレン-マレイン酸共重合体、ジイソブチレン-マレイン酸共重合体、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレン-オキシジプロピレンブロック共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-(メタ)アクリル酸塩共重合体、スチレン-イタコン酸塩共重合体、イタコン酸エステル-イタコン酸塩共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸塩共重合体、ビニルナフタレン-(メタ)アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-イタコン酸塩共重合体が挙げられている。上記の例の高分子分散剤において、次に挙げるモノマーも高分子分散剤の変性を使用することができる：アクリロニトリル、酢酸ビニル、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール-(メタ)アクリルアミド、塩化ビニル、塩化ビニリデンおよびエチレン。

【0009】本発明の発明者は、特開昭57-18767号公報の具体的な実施例、すなわち実施例1、2A、2Cおよび2Dに記載されている方法に従って建染染料の安定な分散液を得ようと試みた。実施例1では、明細書に記載されているArco Chemicals社の製品の代わりにAtofina Chemicals社製のSMA 1440を使用した。実施例2Aおよび2Cでは、明細書に記載されているものと同じ分散剤を使用した。実施例2Dでは明細書に記載されているサンノブ

コ社の製品の代わりにSigma-Aldrich社製の相当するポリアクリル酸ナトリウム塩を使用した。実施例1および2Cを行った結果、酸化剤である過酸化水素溶液を加えると直ちに大きな結晶性の建染染料の沈殿が生成した。この沈殿は、過酸化水素溶液を数時間かけて滴下した時にも起こった。この結晶は実験室用卓上遠心分離器を使用して3000rpmで簡単に分離された。要するに、発明者が行った実験では、実施例1および2Cで使用されている記載の分散剤の存在で安定した建染染料の分散液を得ることはできなかった。実施例2Aの追試実験では、水性メタノール中で過酸化水素を添加した時に固体を含む建染染料が沈殿し、Premier Mill社製(米国、ペンシルバニア州、レディング)のKSIF型コロイドミルを装備したリサイクルポンプを使用して安定な分散液を得ることはできなかった。ミリングを数時間行っても安定な分散液は得られなかった。要するに、発明者が行った実験では、実施例2Aで使用されている記載の分散剤の存在で安定した建染染料の分散液を得ることはできなかった。実施例2Dの追試実験では、水性メタノール中で過酸化水素を添加した時に固体を含む建染染料が沈殿し、実験室用ボールミルで安定な分散液を得ることはできなかった。ボールミルで24時間ミリングしたのち、混合物を5ミクロンのメンブランフィルタで加圧濾過すると、実質的に無色の濾液が得られた。要するに、発明者が行った実験では、実施例2Dで使用されている記載の分散剤の存在で安定した建染染料の分散液を得ることはできなかった。なぜ安定な分散液が得られなかったのか理由は明らかではないが、いずれにしても特開昭57-18767号公報の具体例には、詳細な記載が欠けていることを注記して行わなければならない。限外濾過の条件を除けば、重要な実験の詳細が省略されている。特に、超遠心分離の条件、コロイドミルを使ったミリングの条件、分散建染染料の粒径、超遠心分離にかけたあとの分散建染染料の濃度に関しては全く記載されていない。

【0010】特開昭63-139959号公報には、水、有機溶剤、可溶化させた建染染料および抗酸化剤を含むインクが特許請求されている。特開昭63-139959号公報で使用されている可溶化させた建染染料は、溶解性を付与するスルホン酸基を含んでいるという点で、通常の建染染料とは違っていると述べられている。この発明のインクを使用した記録物は、染料をベースにしたインクの彩度の利点を有することが期待される。しかし、特開昭63-139959号公報に記載されている染料は水溶性であるので、特に耐水性和耐湿性の点で建染染料の耐久性の利点を持つとは予想されない。

【0011】特開昭63-139961号公報には、水、有機溶剤、建染染料ロイコ塩および抗酸化剤を含むインクが特許請求されている。建染染料ロイコ塩は、相

当する標準的な形態の建染染料を還元して得られる。酸化剤成分の役割は建染染料を、還元された可溶性のロイコ塩型に維持することにある。この発明のインクを使用した記録物は、染料をベースにしたインクの彩度の利点を有することが期待される。しかし特開昭63-139961号公報に記載されている還元された可溶性染料は空気酸化されやすく、インク中の酸化剤（犠牲還元剤）が一旦空気酸化で消費されると、還元された色素は、相当する標準的な酸化された不溶性の形態に酸化されることになる。もしこうしたことが起きれば、プリンタヘッドのノズルは詰まってしまい、信頼性のある記録品質が得られなくなることが予想される。

【0012】特開平1-93389号公報には、インクジェットプリンタを用いた記録方法が記載されている。この記録方法によると、建染染料を含むインクは還元された可溶性のロイコ塩型である。この記録方法の発明では、第2段階において、形成された像の最上部に酸化剤を含む液体が記録され、還元された建染染料が標準的な酸化型に酸化される。この発明のインクを使用した記録物は、染料をベースにしたインクの彩度の利点を有することが期待される。しかしプリンタの設計と費用の観点から考えると、2種類の別個の液体が必要であることは望ましくない。そればかりでなく、上で指摘したように、還元された可溶性の色素は空気酸化を受けやすく、還元された染料は相当する不溶性の型に酸化される。もしこうしたことが起きれば、プリンタヘッドのノズルは詰まってしまい、信頼性のある印字品質が得られなくなることが予想される。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】以上述べてきたように、信頼性のある印字性能を与え、かつ、専用紙ばかりでなく普通紙に対しても、水溶性の染料を使用して調製される染料をベースにした対応するインクと同等以上の彩度を有する耐久性のある記録画像を与える、インクジェットに使用されるによる記録に使用する水性インク組成物に対する必要性がある。具体的には、上で述べた従来技術の問題点を持たない、建染染料の本来的な彩度と耐久性の利点を生かした、建染染料をベースにしたインクに対する必要性がある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、信頼性のある印字性能を与え、かつ、専用紙ばかりでなく普通紙に対しても、かつ水溶性の染料を使用して調製される染料をベースにした対応するインクと同等以上の彩度を有する耐久性のある記録画像を与える、インクジェットによる記録に用いる水性インク組成物を提供することである。

【0015】本明細書に記載の発明によれば、(a)主たる溶剤としての水と、(b)少なくとも1つの建染染料と、(c)少なくとも1つのミセルを形成する成分と

から成ることを特徴とする、インクジェット記録に用いる水性インク組成物が提供される。

【0016】インク中のミセル形成成分は、pH値が8より高い水性溶液中で、フォトン相関分光法による測定で平均直径が20nmより大きく150nmより小さいミセルを形成する。また、ミセル形成成分は、pH値が8より高い水性溶液中でポリアニオンとして存在する。本発明によるインクは、0.1ないし10%の建染染料と、0.1ないし40%のミセル形成成分と、50ないし99.8%の水性担持媒体とを含み、その水性担持媒体は、水と、水と混和しうる共溶媒と、水溶性界面活性剤と、水溶性添加物との混合物である。

【0017】本発明のインクは、インクジェットによる記録において優れた信頼性を有し、かつ良好な耐光性、耐オゾン性、耐水性、耐湿性および耐摩擦性を持った記録画像を与える。また、本発明のインクは、専用紙ばかりでなく普通紙に対しても、水溶性の染料を使用して調製される染料をベースにした対応するインクと同等以上の彩度を有する記録画像を与える。

20 【0018】

【発明の実施の形態】本発明のインク組成物は、プリンタヘッドに装備された複数のノズルを通してインクを噴射させる公知の方法を使用するインクジェットプリンタでの使用に適する。また、本発明のインク組成物は、インクの使用条件がインクジェットプリンタほど厳しくないペンなどの筆記具に使用することもできる。

【0019】建染染料

本発明の建染染料は、それらの標準的な酸化された形態の建染染料の群から選択される少なくとも1つの建染染料を含む。建染染料は、インジゴ型かアントラキノン型のいずれかに分類することができる。本発明ではこれら両者を区別しない。本発明の建染染料としてカラーインデックス記載されている次の染料を挙げることができる：C. I. Vat Yellow 2, C. I. Vat Yellow 4, C. I. Vat Yellow 10, C. I. Vat Yellow 20, C. I. Vat Yellow 33, C. I. Vat Orange 1, C. I. Vat Orange 2, C. I. Vat Orange 3, C. I. Vat Orange 5, C. I. Vat Orange 7, C. I. Vat Orange 9, C. I. Vat Orange 13, C. I. Vat Orange 15, C. I. Vat Red 1, C. I. Vat Red 2, C. I. Vat Red 10, C. I. Vat Red 13, C. I. Vat Red 15, C. I. Vat Red 16, C. I. Vat Red 31, C. I. Vat Red 41, C. I. Vat Red 42, C. I. Vat Red 45, C. I. Vat Red 47, C. I. Vat Red 52, C. I. Vat Violet 1, C.

I. Vat Violet 2, C. I. Vat Violet 9, C. I. Vat Violet 13, C. I. Vat Violet 21, C. I. Vat Blue 1, C. I. Vat Blue 3, C. I. Vat Blue 4, C. I. Vat Blue 5, C. I. Vat Blue 6, C. I. Vat Blue 8, C. I. Vat Blue 12, C. I. Vat Blue 14, C. I. Vat Blue 18, C. I. Vat Blue 19, C. I. Vat Blue 20, C. I. Vat Blue 29, C. I. Vat Blue 35, C. I. Vat Blue 41, C. I. Vat Blue 64, C. I. Vat Green 1, C. I. Vat Green 2, C. I. Vat Green 3, C. I. Vat Green 8, C. I. Vat Green 9, C. I. Vat Brown 1, C. I. Vat Brown 3, C. I. Vat Brown 22, C. I. Vat Brown 25, C. I. Vat Brown 41, C. I. Vat Brown 44, C. I. Vat Brown 46, C. I. Vat Brown 57, C. I. Vat Brown 68, C. I. Vat Brown 72, C. I. Vat Black 8, C. I. Vat Black 9, C. I. Vat Black 13, C. I. Vat Black 14, C. I. Vat Black 20, C. I. Vat Black 25, C. I. Vat Black 27, C. I. Vat Black 29, C. I. Vat Black 36, C. I. Vat Black 56, C. I. Vat Black 57, C. I. Vat Black 59およびC. I. Vat Black 60。本発明の建染染料には、次に挙げる市販の建染染料が含まれる: Indanthren Yellow 5G, Indanthren Orange 3R, Indanthren Red 3B, Indanthren Blue BC (C. I. Vat Blue 6), Indanthren Violet 3B, Indanthren Green XBN, Indanthren Olive B, Indanthren Brown BR (C. I. Vat Brown 1), Indanthren Navy DB, Indanthren Black AC。上に挙げたリストは、包括的なものではなく、他の建染染料も本発明の範囲に入るものと考えらるべきである。本発明の分散液を調製するための好ましい建染染料は、極性の強い有機溶媒、たとえばジメチルスルホキシド、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドおよびヘキサメチルホスホラミド中である程度の溶解度を持つ建染染料である。

【0020】本発明のインク組成物中の建染染料の量

は、0.1ないし10重量%が好ましい。

【0021】ミセル形成成分インクジェット用水性インク組成物は、少なくとも1つのミセル形成成分を含む。ミセル形成成分としては、次に挙げる条件を満たすものであればいかなる化学組成のものであってもよい:

(1) pH値が8より高い水性溶液中でミセルを形成し、その平均直径はフォトン相関分光法による測定で20nmより大きく、150nmより小さいこと、そして  
(2) pH値が8より高い水性溶液中でポリアニオンとして存在すること。

【0022】本発明のインクにとって、pH値が8より高い水性インク組成物が好ましい。その理由は、腐食を受けやすいインクジェットプリンタの部品に対してこのようなインク組成は腐食性を示さない点にある。同じく本発明のインクにとって、pH値が約10より低い水性インク組成物が好ましい。その理由は、人体にとって安全であることと、インクと接触する可能性があるインクジェットプリンタの材料に対して化学的に穏やかであることである。

【0023】pH値が8より高く好ましいインクジェット用水性インク組成物であるためには、水性建染染料分散液が、8より高いpH値で安定でなければならない。ミセル形成成分に対する条件が、pH値が8より高い水性溶液に対して指定されているのは、正に分散液の安定性のためである。

【0024】本発明の発明者は、安定な水性建染染料分散液を得るためには、ミセル形成成分が、pH値が8より高い水性溶液中でミセルを形成し、フォトン相関分光法で測定されるその平均直径が20nmより大きく150nmより小さくなければならないことを知見した。ミセル形成成分の平均直径は公知のいかなる方法で測定してもよいが、迅速性、簡便性および再現性の点でフォトン相関分光法が好ましい。フォトン相関分光法によって粒径を測定する機器は、多くのメーカーから市販されている。フォトン相関分光法で測定可能な濃度範囲は、平均直径が20nmより大きなミセルを形成しうる物質に対して、すべての事例において、それらの物質の臨界ミセル濃度(cmc)より上にある。

【0025】従って、考慮の対象はcmcにあるのではなく、ある物質が、下限である20nmより大きな平均直径のミセルを形成するか否かが重要である。

【0026】本発明のミセル形成成分に対して設定した20nmの下限は、オレイン酸ナトリウムのような普通のアニオン系界面活性剤が、本発明に使用される調製法に従う安定な水性建染染料分散液を形成しないという観察結果に基づいている。オレイン酸ナトリウムのような普通のアニオン系界面活性剤は、8より高いpH値の水性溶液中で平均直径が10nmより小さいミセルを形成する。「先行技術」の項で述べたように普通の高分子分散剤は、本発明の調製法に使用した場合、安定した水性

建染染料分散液を形成しなかった。このことは、普通的水性高分子分散剤が、フォトン相関分光法で測定した結果によれば、8より高いpH値の水性溶液中でミセルを形成しないという点で本発明と一致している。

【0027】本発明のミセル形成成分に対して設定した150nmの上限は、(1)記録された像に対して良好な彩度を維持する必要があることと、(2)分散させた建染染料粒子の沈降量を最小限にとどめる必要があることに基づいている。第1の点、広いカラーガマットを維持することに関しては、色素の粒子サイズが約100nmよりかなり大きくなると彩度は低下することがよく知られている。平均直径が150nmの、色素を含まないミセルに対して、色素を含む対応するミセル中の色素のサイズは、150nmより小さいものと予想される。従って彩度をできるだけ大きくするためには、平均直径が150nmより小さいミセルを形成するミセル形成成分が好ましい。平均直径が120nmより小さいミセルを形成するミセル形成成分であればさらに好ましい。

第2の点、すなわち沈降量をできるだけ少なくすることに関しては、他の条件がすべて等しければ、小さい粒子は大きい粒子より沈降速度が遅い。市販の建染染料の密度はいずれも、水性担持媒体より大きいので、沈降速度を最小限に抑えるためには色素の粒子サイズは150nmより小さいことが好ましい。また、沈降を最小限に抑えるためには、平均直径が150nmより小さいミセルを形成するミセル形成成分が好ましい。平均直径が120nmより小さいミセルを形成するミセル形成成分であればさらに好ましい。

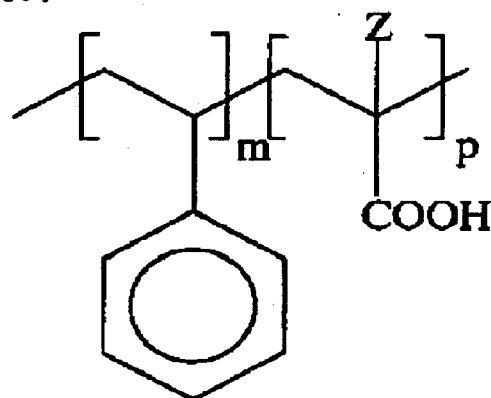
【0028】本発明の発明者は、安定な水性建染染料分散液を得るためにはミセル形成成分は、8より高いpH値の水性溶液中でポリアニオンとして存在しなければならないことを発見した。この制限の中では、ノニオンともポリカチオンとも異なって、ポリアニオンが指定される。ポリアニオンに限られる理由は不明であるが、2つの点を挙げることができる。第1点は、ノニオン性ミセル形成成分と異なり、電荷を有する(ポリアニオン性またはポリカチオン性)ミセルは、ノニオン性ミセルより安定性が大きい。これは、ポリアニオン性またはポリカチオン性ミセル形成成分の帯電部分の方が、ノニオン性ミセル形成成分の親水性部分より、水性担持媒体中でより強く溶媒和されるためである。第2点として、ポリカチオン性ミセル形成成分と異なり、ポリアニオン性ミセルの方が、8より高いpH値の水性溶液中で安定性が大きい。これは、ポリアニオン性ミセル形成成分の帯電部分の方が、アルカリ溶液中でポリカチオン性ミセル形成成分のそれより安定であるためである。それに対して、酸性溶液中では、ポリカチオン性ミセル形成成分の帯電部分の方が、ポリアニオン性ミセル形成成分のそれより安定である。ミセル形成成分の極性と電荷の大きさは公

知のいかなる方法で測定してもよいが、この成分はミセル形成傾向が強いため、成分の個々の分子について測定することは困難である。そのため、たとえば、NMR、IR、HPLCによるミセル形成成分の相互に独立した構造の特徴付けの他に、たとえば解離性の官能基に対して既知pKaデータを使用する通常の化学的な手法を適用して、ミセル形成成分が、8より高いpH値の水性溶液中でポリアニオンとして存在することを決定することが好ましい。

【0029】本発明のミセル形成成分に対する条件を満たす化合物の1つのタイプの一般構造式を次に示す：

【0030】

【化1】

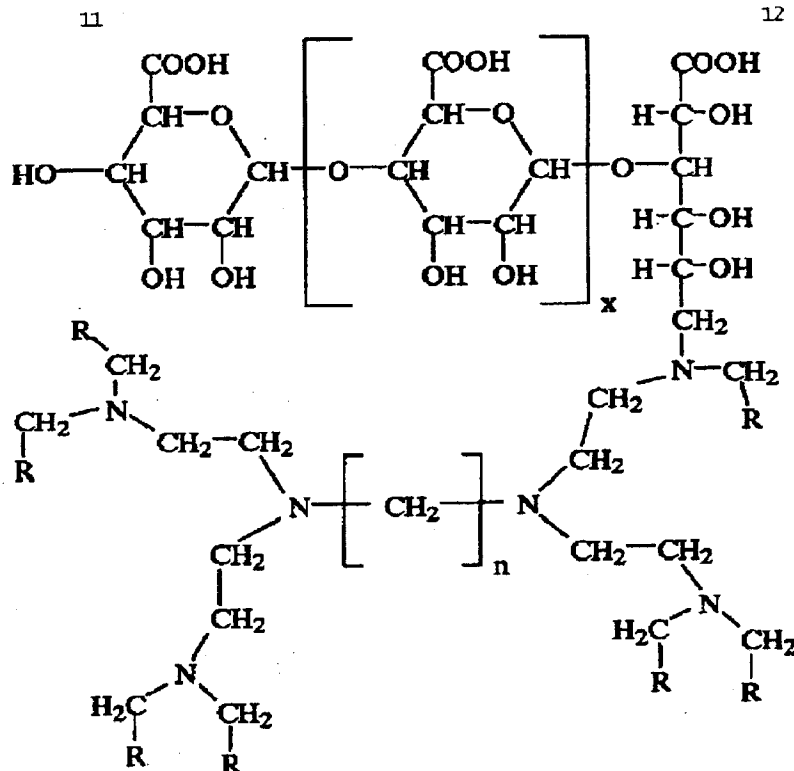


ここで、mは多分散ポリスチレンブロックに対する平均値で、10ないし20の範囲にある；pは多分散(メタ)アクリレートに対する平均値で、20ないし40の範囲にある；そしてZは水素(H)かメチル基(CH<sub>3</sub>)である。上の2ブロック共重合体は、公知の方法によって調製するか市販品を購入することができる。次の文献：Zhong, X. F., Varshney, S. N. および Eisenberg, A., *Macromolecules*, 1992, 25, 7160~7167 および Cao, T., Munk, P., Ramireddy, C., Tuzar, Z., Webber, S. E., *Macromolecules*, 1991, 24, 6300~6310にはその方法が記載されている。このタイプの2ブロック共重合体は Polymer Source Inc. (カナダ、ケベック州、ドーバル) から購入することができる。上記化合物の化学構造から分かるように、この化合物はpH値が8より高い水性溶液中でポリ(メタ)アクリレートのカルボキシル基が多重解離するためポリアニオンとして存在する。

【0031】本発明のミセル形成成分に対する条件を満たす化合物の別のタイプの一般構造式を次に示す：

【0032】

【化2】



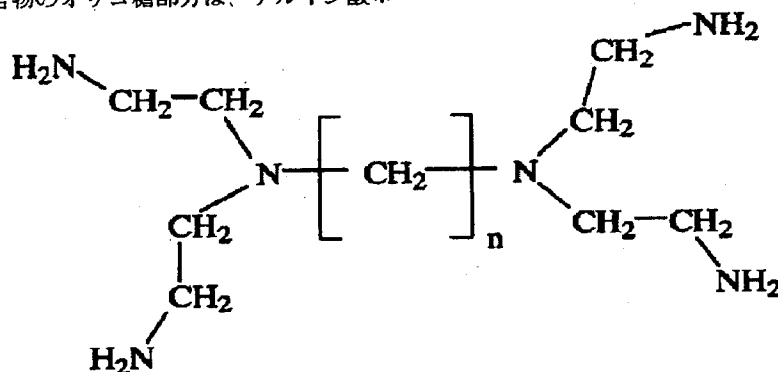
ここで、 $x$ は多分散オリゴ糖に対する平均値で、1ないし14の範囲にある； $n$ は2ないし12の範囲にある； $R$ はアリール、置換アリール、アルキルアリール、置換アルキルアリール、ビリジルまたは炭素原子数が5ないし20の置換ビリジル基である。上記化学構造から明らかのように、この化合物は $pH$ 値が8より高い水性溶液中でオリゴ糖成分のカルボキシル基が多量解離するため

ポリアニオンとして存在する。

\* およびペクチンといった天然多糖類から化学的な方法または酵素法を使って容易に得ることができる。上記化合物を得るには2つの還元的アミノ化反応を使用するのが最も簡単である。第1の還元アミノ化反応は、オリゴ糖前駆体および次の一般式で表される過剰量の分枝ポリアミン化合物とを使用して行われる。

【0034】

【化3】



ここで、 $n$ は2ないし12の範囲にある。 $n$ が4の分枝ポリアミンは、DSM New Business Development (オランダ) から「Astramol Am4」の名称で市販されている。過剰の分枝アミンを除去したのち、第1の還元アミノ化で得られた生成物と、一般式 $R-CHO$  (ここで $R$ はアリール、置換アリール、アルキルアリール、置換アルキルアリール、ビ

リジルまたは炭素原子数が5ないし20の置換ビリジル基である) で表される過剰量のアルデヒドとを使用して第2の還元的アミノ化反応を行う。このタイプのミセル形成成分を調製するために使用が可能な好ましいアルデヒドの例を以下に列挙するが、このリストが包括的なものでないことは言うまでもない。好ましいアルデヒド：ビベオナル、2, 3-(メチレンジオキシ)ベンズア



ルデヒド、1-ナフタルデヒド、2-ナフタルデヒド、4-メトキシ-1-ナフタルデヒド、4-ビフェニルカルボキシアルデヒド、3-フェノキシベンズアルデヒド、4-フェノキシベンズアルデヒド、2-フルオレンカルボキシアルデヒド、3-ベンジルオキシベンズアルデヒド、4-ベンジルオキシベンズアルデヒド、3-(4-メトキシフェノキシ)ベンズアルデヒド、9-アントラルデヒド、2-ベンジルオキシ-3-メトキシベンズアルデヒド、3-ベンジルオキシ-4-メトキシベンズアルデヒドおよび4-ベンジルオキシ-3-メトキシベンズアルデヒド。

【0035】本発明のインク組成物中の建染染料の量は0.1ないし40重量%ミセル形成成分が好ましい。

#### 【0036】水

水は本発明の水性インク組成物の主要な溶媒である。水としては通常脱イオン水が使用される。本発明で言う「水性担持媒体」とは、水、水と混和する共溶媒、水溶性界面活性剤、および水溶性添加剤の混合物を意味する。本発明のインク組成物中における水性担持媒体の好ましい量は、50ないし99.8重量%である。

#### 【0037】水と混和する共溶媒

本発明のインク組成物は、当業者によって最も良いとされるインク配合の処方に従って1つまたは複数の水と混和する共溶媒を含むことができる。水と混和しうる有機共溶媒はよく知られており、その例を挙げれば次の通りである：(1) イソプロピルアルコール、ブチルアルコールなどのアルコール類、(2) アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、(3) テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、(4) 酢酸エチル、プロピレンカーボネートなどのエステル類、(5) エチレングリコール、グリセロール、グリセロールエトキシレート、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,2-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,2,6-ヘキサトリオール、チオグリコールなどの多価アルコール類、(6) ジエチレングリコール-モノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコール-モノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコール-モノ-n-ヘキシルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールのアルキルエーテル類、(7) 尿素、ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンなどの含窒素化合物および(8) ジメチルスルホキシド、テトラメチルスルホキシドなどの含硫黄化合物。上のリストは包括的なものでないことは言うまでもないし、本発明のインク配合を制限するものでもない。言い換えれば、他の共溶媒も使用可能であり、かつ本発明の範囲内に入る。

#### 【0038】水溶性界面活性剤

本発明のインク組成物は、当業者によって最も良いとさ

れるインク配合の処方に従って1つまたは複数の水溶性界面活性剤を含むことができる。一般に、ノニオン界面活性剤が、発泡しない点で好ましい。有用な界面活性剤の例を挙げれば次の通りである：アセチレン系ジオールエチレンオキサイド付加体、高級アルコールエチレンオキサイド付加体、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加体、エチレンオキサイドプロピレンオキサイド共重合体およびポリエーテル変性ジメチルポリシロキサン。上のリストは包括的なものでないことは言うまでもないし、本発明のインク配合を制限するものでもない。言い換えれば、他の界面活性剤も使用可能であり、かつ本発明の範囲内に入る。

#### 【0039】その他の成分

pH値が8より高いインク組成物を得るために、インクには、上に記載した成分の他に、さらに随意に1つまたは複数の塩基を加えることができる。好ましい塩基には無機塩基、有機塩基およびそれらの混合物が含まれる。好適な塩基の例は次の通りである：水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-メチルモノエタノールアミン、N,N-ジメチルモノエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミンおよび水酸化テトラメチルアンモニウム。塩基添加物の他に、インクには、さらに随意にpH緩衝剤、殺菌剤、腐食防止剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤および抗酸化剤を添加することができる。インクに使用されるその他の成分の総量に特別な制限はない。インクの全成分の量は、インクの表面張力が約20ないし40 dyne/cmの範囲に、そしてインクの粘度は約1.0ないし10.0 mPa・sの範囲にそれぞれ収まるように選択される。

#### 【0040】インクの調製

本発明のインク組成物は、理論的にはいかなる公知の方法によっても調製することができる。しかし、上で指摘したように建染染料の還元された可溶性ロイコ塩/塩基型を使用する方法は、本発明者の手中に安定な分散液を与えなかった。本発明の安定な建染染料分散液を調製するために使用できる方法は、建染染料の標準的な酸化型の使用を共通の要素としている。具体的には、ジメチルスルホキシド、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドおよびヘキサメチルホスホラミドなどの、極性の強い有機溶媒中の標準的な酸化型建染染料の溶液が使用される。

【0041】有用な1つの方法においては、最初に、少なくとも1つの建染染料と少なくとも1つのミセル形成成分とを、極性の強い有機溶媒に部分的に、または完全

に溶かす。ミセル形成成分は、遊離酸／非解離型の形で溶解させる。一般にこれらのミセル形成成分は、この条件下では極性の強い有機溶媒に完全に溶解する。出発物質の建染染料が極性の強い有機溶媒中に溶ける度合いは、建染染料の種類と、ミセル形成成分の共溶媒和能とに依存する。攪拌、ミリング、加熱、超音波処理またはこれらの方法の組み合わせによって均一にしたのち、適当な溶媒を加えると建染染料とミセル形成成分の両方を含む固体が沈殿する。本発明における有用な沈殿溶媒としてはアルコールとケトンとがあり、具体的に何をを選ぶかは、建染染料とミセル形成成分の種類に依存する。この固体を沈殿させたのち、それを攪拌、ミリング、加熱、超音波処理またはこれらの方法の組み合わせによって水性塩基溶液中に分散させる。水性溶液中の塩基の量は、ミセル形成成分の遊離酸／非解離型を中和し、かつ分散液のpH値が8より高く10以下とするのに十分な量とする。水性塩基溶液を調製するための好ましい塩基として、無機塩基、有機塩基およびそれらの混合物を挙げることができる。その例は、上記「その他の成分」の項に列挙されている。

【0042】上記の方法と多くに点で似ている別の有用な方法においては、最初に、少なくとも1つの建染染料と少なくとも1つのミセル形成成分とを、極性の強い有機溶媒に溶かす。上記のように、ミセル形成成分は、遊離酸／非解離型の形で溶解させる。攪拌、ミリング、加熱、超音波またはこれらの方法の組み合わせによって均一にする。均一になったら、その均一溶液に非水塩基溶液をゆっくり加える。ミセル形成成分、非水塩基溶液中の塩基、極性の強い有機溶媒の種類によっては、この添加によって建染染料とミセル形成成分の両方を含む固体の沈殿を生成させることができる。非水溶液の量は、ミセル形成成分の遊離酸／非解離型を中和するのに十分な量とする。固体が沈殿した場合はそれを分離し、攪拌、ミリング、加熱、超音波処理またはこれらの方法の組み合わせによって水性塩基溶液中に分散させる。固体が沈殿しなかった場合は、適当な溶媒を加えて沈殿させる必要がある。上記のように、本発明の有用な沈殿溶媒は、アルコール類とケトン類である。この固体を沈殿させた後は、攪拌、ミリング、加熱、超音波処理またはこれらの方法の組み合わせによって水性塩基溶液中に分散させる。

【0043】上記の2つの方法のいずれかによって得られた建染染料分散液は、インクジェットプリンタで使用するためのインクの配合に使用する前に、公知の方法によって濃縮および／または精製してもよい。濃縮および精製に有用な方法は限外濾過法である。限外濾過メンブランの孔径を慎重に選択することによって、過剰のミセル形成成分および過剰の塩基を含む可溶不純物を強制的に限外濾過膜を通過させて流出液ために集める。一般的には、分散されない不溶成分を除くために分散液または

インク配合物を濾過するのが望ましい。金属メッシュフィルターとメンブランフィルターの両方が使用可能である。濾過を行うには分散液を加圧してもよいし、濾過装置の受器末端を減圧にしてもよい。インクジェットプリンタのプリンタヘッドに設置されたノズルの詰まりの原因になる大きな粒子を除去するために遠心分離を行うこともできる。精製、濃縮した建染染料分散液が得られたら、有効と思われる順序に従って所望成分を混合してインクを配合する。インクの配合が終わったら、その配合によって再度濾過を行う。

【0044】理論に束縛される意図はないが、いくつかの理由によって、本発明の方法に従えば安定な建染染料分散液が得られるものと信じられる。第1の理由は、本発明の特許請求項に従って指定されたミセル形成成分が、特別なタイプの分散手段として使用されることである。水性溶液中で平均粒径が20nmより大きなミセルを形成しなければならないという基準を満たすミセル形成成分は、あらゆる実用目的に対して、2つの異なるブロックから成る高分子に限定される。異なるブロックの1つは、水性溶液中の高分子電解質であり、もう一方のブロックは比較的分子量の大きな疎水性の化合物である。水性溶液中に溶かした時にこれらの高分子はそれぞれ自身で集合して一様な球状ミセルを形成し、そのミセルの中では不溶性の疎水性ブロックがミセルのコアに隔離され、可溶性の高分子電解質ブロックは、ミセルを溶液状態に分散させておく殻を形成する。特殊なこれらのミセルタイプは、よく知られた洗浄剤ミセルと表面的には似ているが、ミセルの大きさはそれよりはるかに大きく、安定性もかなり大きい。標準的な酸化型の建染染料は、水に溶解しない疎水性の物質であるため、類似の疎水性物質に強い親和性を示す。ここでも、理論に束縛される意図はないが、疎水性の建染染料が、本発明のミセルの大きな疎水性コアに対して強い親和性を持つことが、これら建染染料分散液の安定性に大きく貢献するという利点をもたらすものと思われる。

【0045】安定な建染染料分散液が得られる第2の理由は、疎水性の建染染料が、疎水性の存在種としてミセルの疎水性コア内に包含されていることにあるものと思われる。本発明の方法によれば、少なくとも1つの疎水性建染染料と少なくとも1つのミセル形成成分とが極性の強い溶媒に溶解される。本発明のミセル形成高分子の2つのブロックは、極性の強い有機溶媒中でさえ弱い高分子の自己会合が起こりうるほど、大きな違いが持たせてある。有機溶媒の極性が大きいと、高分子の自己会合は、水性溶液中の自己会合同じタイプ、すなわち、疎水性のコアと親水性部分の強く溶媒和した殻から成ることが想定される。標準的な酸化型のほとんどの建染染料は、本発明のミセル形成成分が存在しても非水性極性有機溶媒にそれほど溶けないが、均一な溶液が得られる。ここでも、理論に束縛される意図はないが、疎水性

の建染染料が、ミセルの疎水性コアに対して強い親和性を持つことが、極性の強い有機溶媒にこれら建染染料分散液の溶解性に大きく貢献するというかなりの利点をもたらすものと思われる。

【0046】安定な建染染料分散液が得られる第3の理由は、疎水性の建染染料を疎水性のコア内に包含して含む会合前のミセルは、極性の強い有機媒体から水性溶液に移行する時に保存されることにあるものと思われる。上記の第1の方法では、均一な溶液が得られた後で沈殿溶媒が加えられる。この目的に使用される溶媒のタイプであるアルコールとケトン、ミセルのコアを壊すものとは想定されない。上記の第2の方法では、均一な溶液が得られた後で非水性塩基溶液が加えられる。この添加によってミセルの遊離酸/非解離部分が高分子電解質型に変換され、変化を受けていないミセルの沈殿をもたらす\*

\*す。このタイプの沈殿がミセルのコアを壊すとは想定されない。ここでもやはり理論に束縛される意図はないが、疎水性コアに疎水性建染染料を含んでいる変化を受けていないミセルが、有機溶媒から水性溶液に移動することが、安定な建染染料分散液の調製に大きく貢献するという利点をもたらすものと思われる。

【0047】

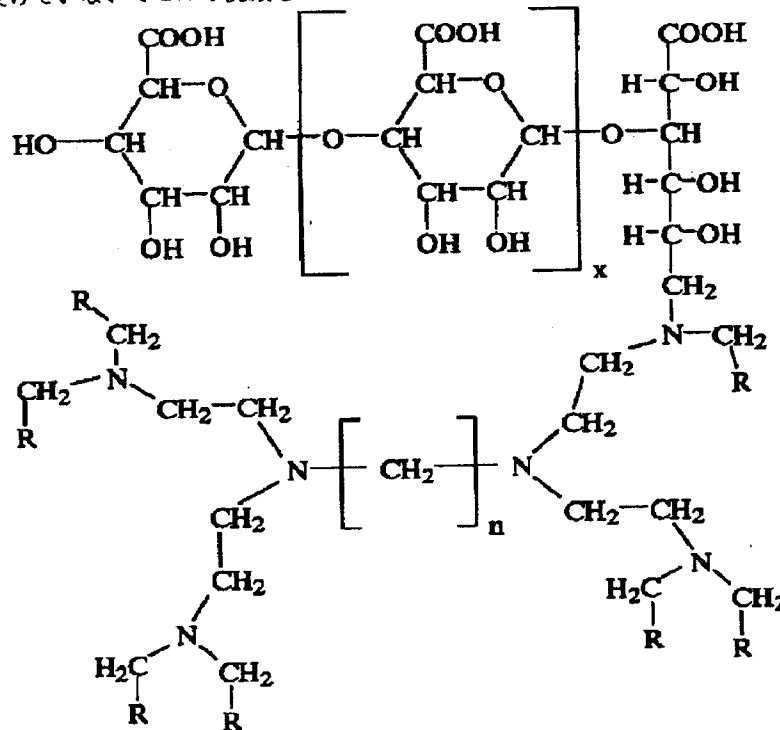
【実施例】本発明は以下の具体的な実施例により、一層明確になる。作業はすべて十分換気したドラフタ内で実施した。

【0048】ミセル形成成分

下記的一般式で表されるミセル形成成分を以下のようにして調製した：

【0049】

【化4】



式中、多分散オリゴ糖部分の平均値 $x$ は5； $n$ は4； $R$ は1-ナフチルである。

【0050】アルギン酸（超低粘度アルギン酸；紀文フードケミファ、日本）150gを2000mLビーカーに入れた脱イオン水500mLに加えてスラリー状にした。攪拌機で上から機械的に攪拌しながら、このスラリーに水酸化リチウム1水和物28.2gを加えた。さらに脱イオン水を加えて溶液の総体積を600mLとした。34.5重量%の過酸化水素水100gを加え、生成した溶液を4時間攪拌し、それから16時間放置した。次に、消泡剤として $n$ -ノナノール1mLと新しく調製した0.65gの硫酸第一鉄7水和物を含む溶液40mLとをアルギン酸/過酸化水素水溶液に攪拌しながら

ら加えた。溶液を4時間激しく攪拌した。この間に著しい発熱が起こり、その後収まった。34.5重量%の過酸化水素水45gを添加し、生成した溶液を短時間攪拌し、つづいてそれを16時間放置した。次に、穏やかな発熱が起こり、それが収まって溶液の色が暗色に変化するまで混合物を50°Cに加熱した。暗色に変化した溶液を室温まで放冷し、ワットマンの濾紙No. 1を使って濾過した。濾液を1Lナスフラスコに移し、再循環アスピレータに接続した回転式蒸発器で液量が300mLになるまで濃縮した。回転式蒸発器の水浴温度は約55°Cに維持した。暗色の濃縮溶液を1Lビーカーに移し水で洗い込んで、全液量を350mLとした。この溶液を激しく攪拌しながら氷酢酸350mLを加えると、ふわ

ふわした沈殿が生成した。混合物に30分間超音波処理を行い、それから16時間放置した。混合物を卓上遠心分離器にかけて固体を分離した。固体の一部を100 mL遠沈管4本に移し、3500 rpmで1時間遠心分離した。上澄液を捨てたのち、遠心分離にかけていない残り分を先の遠沈管4本に移し、一杯になった遠沈管を3500 rpmで1時間遠心分離した。100 mLの水で洗い込んで全固体を1 Lポリプロピレン容器に移した。ポリプロピレン容器に封をして60°Cの定温乾燥機に16時間置いた。次に、激しく攪拌しながら全量が1 Lになるまでゆっくり無水エタノールを加えた。混合物をワットマンの濾紙No. 1で濾過した。湿った固体を95%エタノールで洗浄し、空气中に放置して乾燥させた。最後に一定重量になるまで固体を減圧乾燥した。生成物の収量は20 gであった。手順を6回くり返して全部で約120 gの生成物を合成した。オリゴ糖の平均重合度は、P. A. ShafferとM. Somogyiの方法(J. Biol. Chem. 1933, 100, 695~713)によって決定した。エタノールと水から再結晶したガラクトツロン酸1水和物をこの方法に対する単糖の比較基準物質として使用した。オリゴ糖試料の平均重合度は、7であった。上の式で平均重合度に相当するxの値は5となる。

【0051】上に記載したオリゴ糖のポリアニオン性は、P. J. Simms, A. T. Hotchkiss, Jr., P. L. IrwinおよびK. B. Hicks, Carbohydrate Research, 1995, 278, 1~9に記載されている方法に従い、高速液体クロマトグラフィ(HPLC)を使って確認した。ヒューレット・パッカード製1100シリーズ高速液体クロマトグラフ装置を使用し、アセトニトリル-リン酸ナトリウム緩衝液(pH5)50:50を移動相として、試料をCyclobond 1カラム(東京化成、250mm×4.6mm)から溶出させた。重合度3ないし10に相当するオリゴ糖のピークが観察され、pH5でオリゴ糖成分がポリアニオンとして挙動することが確認された。物理化学的な原理から、この挙動はpH値が8より高い水性溶液中でも変わらないものと推定される。同様に、詳細は後で述べる方法によってこのオリゴ糖から調製したミセル形成成分も、pH値が8より高い水性溶液中でポリアニオンとして挙動することが推定される。

【0052】上で調製したオリゴ糖120 gと分枝ポリアミン「Astramol Am4」(DSM New Business Development, オランダ)75 gを、5 Lのビーカーに入れた脱イオン水500 mLに溶解した。ビーカーにふたをしないまま、換気能の高いドラフト内に5日間放置した。攪拌機で上から激しく攪拌しながら、この粘稠な溶液に水素化ホウ素ナトリウム33 gを加えた。8時間攪拌を続けたのち、溶

液を16時間放置した。次に、激しく攪拌しながら全体積が5 Lになるまでメタノールをゆっくり添加した。このメタノールの添加によってふわとしたイエローの固体が沈殿した。混合物を16時間放置すると固体はかなり沈積した。上澄液を傾斜法によって除いた。混合物を激しく攪拌しながら全体積が5 Lになるまでメタノールを添加した。混合物を再度16時間放置して固体を沈積させた。傾斜法によって上澄液を除き、固体スラリーに残るメタノール量ができるだけ少なくなるようにした。

【0053】攪拌しながら上で調製したスラリーにジメチルスルホキシド1.5 Lと1-ナフトアルデヒド70 gを添加した。スラリーを55°Cに加熱し、6時間攪拌し、それから16時間放置した。次に、混合物を激しく攪拌しながら、95%シアノ水素化ホウ素ナトリウム25 gと塩化テトラエチルアンモニウム70 gとからメタノール中で複分解して調製したシアノ水素化ホウ素テトラエチルアンモニウムのメタノール溶液200 mLを添加した。混合物を8時間攪拌し、それから16時間放置した。次に、1-ナフトアルデヒド100 gと、95%シアノ水素化ホウ素ナトリウム40 gと塩化テトラエチルアンモニウム105 gとからメタノール中で複分解して調製したシアノ水素化ホウ素テトラエチルアンモニウムのメタノール溶液350 mLを加えた。混合物を激しく攪拌しながらすべての固体がちょうど溶けきるまでトリフルオロ酢酸を滴下した。滴下したトリフルオロ酢酸の重さはおよそ140 gであった。褐色を帯びたイエローの溶液を8時間攪拌し、それから16時間放置した。溶液を55°Cに加熱しながら溶液をさらに10時間攪拌し、それから16時間放置した。溶液を激しく攪拌しながら、混合物の全体積が5 Lになるまで95%エタノールを加えた。アルコールを添加していくにつれてふわふわした黄白色の沈殿が生成した。ビーカーに覆いをして40時間放置した。大半の上澄液を傾斜法で除き、残った混合物を100 mLの遠沈管に入れ、3000 rpmで30分間遠心分離にかけて固体を分離した。分離した湿った固体を沸騰メタノール中に30分間懸濁させた。混合物を室温まで冷却し、目の細かい(孔径16~40ミクロン)ガラス濾過器で生成物を吸引濾過した。固体をメタノールで数回洗浄し、それから空气中で乾燥させた。最後に、固体を一定の重さになるまで減圧乾燥した。生成物の収量は210 gであった。

【0054】乾燥固体300 mgを脱イオン水5 mLに入れ、5%水酸化リチウムを滴下して溶解した。標準pH試験紙で調べた溶液のpHは10であった。5分間超音波を照射して均一にし、それからPhotolotsuka Electronics製ELS-800フォトン相関光度計でミセル形成成分の粒径を測定した。測定された粒子径は78 nmであった。

【0055】分散液の調整

イエロー分散液

ミセル形成成分(上で調製)30g、Indanthren Yellow 5G(オーストラリア、NSW 2031、Randwick、Batik Oetoroから入手)16gおよびジメチルスルホキシド400mLを3Lビーカー中で混合し、混合物を70°Cに加熱し、攪拌機で上から2時間激しく攪拌した。次に、ビーカーを超音波装置に移し、30分間超音波処理を行った。この処理によって均一な溶液が得られた。混合物を上から激しく攪拌しながら、イソプロピルアルコールを加えて全体積を2.5Lにした。イソプロピルアルコールの添加によってイエローの固体が沈殿した。混合物を16時間放置すると固体は上澄液ときれいに分離した。傾斜法で大部分の上澄液を除き、残りを100mL遠沈管に入れ、3500rpmで1時間遠心分離した。固体を水酸化リチウム1水和物5gを含む脱イオン水300gに加えた。混合物を磁気攪拌器で2時間攪拌して均一分散液を得た。分散液に15分間超音波処理を行ったのち、5ミクロンのメンブランフィルタを通して濾過し、少量の不溶物を除去した。pH計で測定したこの時点での分散液のpHは11.5であった。10,000NMWL低結合再生セルロース濾過板(10枚)を備えた実験室用Millipore Minitanを使って限外濾過し、過剰の水酸化リチウム、イソプロピルアルコールおよびジメチルスルホキシドを分散液から除去した。分散液に脱イオン水(1500mL)を数回に分けて加えて廃棄溶液の損失を補填した。最後の脱イオン水を加えたのち分散液の体積が約80mLになるまで濃縮した。次に、脱イオン水を滴下して分散液の重量を128gに調整した。生成したイエロー分散液のpHは9.5であった。Photol Otsuka Electronics製ELS-800フォトン相関光度計で測定した粒子径は101nmであった。

#### 【0056】レッド分散液

ミセル形成成分(上で調製)30g、Indanthren Red 3B(オーストラリア、NSW 2031、Randwick、Batik Oetoroから入手)15gおよびN-メチル-2-ピロリドン500mLを3Lビーカー中で混合した。混合物を70°Cに加熱し、攪拌機で上から2時間激しく攪拌した。次に、ビーカーを超音波装置に移し、30分間超音波処理を行った。この処理によって均一な溶液が得られた。混合物を上から激しく攪拌しながら、95%エタノールを加えて全体積を3Lにした。95%エタノールの添加によってレッドの固体が沈殿した。混合物を16時間放置すると固体は上澄液ときれいに分離した。傾斜法で大部分の上澄液を除き、残りを100mL遠沈管に入れ、3500rpmで1時間遠心分離した。固体を水酸化リチウム1水和物5gを含む脱イオン水300gに加えた。混合物を磁気攪拌器で2時間攪拌して均一分散液を得た。分散液に15分間超音波処理を行ったのち、5ミクロンの

メンブランフィルタを通して濾過し、少量の不溶物を除去した。pH計で測定したこの時点での分散液のpHは11.7であった。10,000NMWL低結合再生セルロース濾過板(10枚)を備えた実験室用Millipore Minitanを使って限外濾過し、過剰の水酸化リチウム、エタノールおよびN-メチル-2-ピロリドンを分散液から除去した。分散液に脱イオン水(1500mL)を数回に分けて加えて廃棄溶液の損失を補填した。最後の脱イオン水を加えたのち分散液の体積が約75mLになるまで濃縮した。次に、脱イオン水を滴下して分散液の重量を125gに調整した。生成したレッド分散液のpHは9.5であった。Photol Otsuka Electronics製ELS-800フォトン相関光度計で測定した粒子径は98nmであった。

#### 【0057】ブルー分散液

ミセル形成成分(上で調製)30g、Indanthren Blue BC(オーストラリア、NSW 2031、Randwick、Batik Oetoroから入手)12gおよびN-メチル-2-ピロリドン500mLを3Lビーカー中で混合した。混合物を70°Cに加熱し、攪拌機で上から2時間激しく攪拌した。次に、ビーカーを超音波装置に移し、30分間超音波処理を行った。この処理によって均一な溶液が得られた。混合物を上から激しく攪拌しながら、水酸化テトラメチルアンモニウム5水和物25gをエタノール1Lに溶かした溶液を加えた。塩基溶液の添加によってブルーの固体が沈殿した。混合物を16時間放置すると固体は上澄液ときれいに分離した。傾斜法で大部分の上澄液を除き、残りを100mL遠沈管に入れ、3500rpmで1時間遠心分離した。固体をトリフルオロメタンスルホン酸リチウム20gを含む脱イオン水300gに加えた。混合物を磁気攪拌器で2時間攪拌して均一分散液を得た。分散液に15分間超音波処理を行ったのち、5ミクロンのメンブランフィルタを通して濾過し、少量の不溶物を除去した。pH計で測定したこの時点での分散液のpHは11.6であった。10,000NMWL低結合再生セルロース濾過板(10枚)を備えた実験室用Millipore Minitanを使って過剰のリチウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、エタノールおよびN-メチル-2-ピロリドンを分散液から除去した。分散液に脱イオン水(1500mL)を加えて廃棄溶液の損失を補填した。最後の脱イオン水を加えたのち分散液の体積が約70mLになるまで濃縮した。次に、脱イオン水を滴下して分散液の重量を120gに調整した。生成したブルー分散液のpHは9.5であった。Photol Otsuka Electronics製ELS-800フォトン相関光度計で測定した粒子径は91nmであった。

#### 【0058】ブラック分散液

ミセル形成成分(上で調製)30g、Indanthren Black AC(オーストラリア、NSW 2031、Randwick、Batik Oeteroから入手)20gおよびジメチルスルホキシド500mLを3Lビーカー中で混合した。混合物を60°Cに加熱し、攪拌機で上から2時間激しく攪拌した。次に、ビーカーを超音波装置に移し、30分間超音波処理を行った。この処理によって均一な溶液が得られた。混合物を上から激しく攪拌しながら、水酸化テトラメチルアンモニウム5水和物25gをエタノール1Lに溶かした溶液を加えた。塩基溶液の添加によってブラックの固体が沈殿した。混合物を16時間放置すると固体は上澄液ときれいに分離した。傾斜法で大部分の上澄液を除き、残りを100mL遠沈管に入れ、3500rpmで1時間遠心分離した。固体をトリフルオロメタンスルホン酸リチウム20gを含む脱イオン水300gに加えた。混合物を磁気攪拌器で2時間攪拌して均一分散液を得た。分散液に15分間超音波処理を行ったのち、5ミクロンのメンブランフィルタを通して濾過し、少量の不溶物を除去した。pH計で測定したこの時点での分散液のpHは11.5であった。10,000NMWL低結合再生セルロース濾過板(10枚)を備えた実験室用Millipore Minitanを使って過剰のリチウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、エタノールおよびジメチル\*

\*スルホキシドを分散液から除去した。分散液に脱イオン水(1500mL)を加えて廃棄溶液の損失を補填した。最後の脱イオン水を加えたのち分散液の体積が約90mLになるまで濃縮した。次に、脱イオン水を滴下して分散液の重量を135gに調整した。生成したブラック分散液のpHは9.5であった。Photol Otsuka Electronics製ELS-800フォトン相関光度計で測定した粒子径は106nmであった。

#### 10 【0059】一般的なインクの調製

攪拌しながら、下記の表1に記載された成分を記載の順にビーカーに加えた。合わせた混合物を3時間攪拌した。次に、混合物を5ミクロンのメンブランフィルタを通して濾過し、インクジェットプリンタに適するインクを得た。表1では次のような略号が使用されている：水=W；グリセロール=GLY；2-ピロリドン=2P；トリエチレングリコール=TEG；トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル=TEG-mBE；Surfynol 465(Air Products Inc.の製品名)=S465。密度を1.08g/mLとした時の4種類のインクの粘度測定値はいずれも4.2mPa・sであった。

【0060】

【表1】

インク	インク組成
イエローインク	イエロー分散液(96)、W(52)、2P(4)、GLY(30)、TEG(6)、TEG-mBE(10)、S465(2)
レッドインク	レッド分散液(83)、W(65)、2P(4)、GLY(30)、TEG(6)、TEG-mBE(10)、S465(2)
ブルーインク	ブルー分散液(67)、W(77)、2P(4)、GLY(32)、TEG(8)、TEG-mBE(10)、S465(2)
ブラックインク	ブラック分散液(76)、W(81)、2P(5)、GLY(22)、TEG(4)、TEG-mBE(10)、S465(2)

【0061】表中、()内の数値は添加量(g)を示す。

#### 【0062】比較例

##### 比較例 分散液A

上記イエロー分散液の調製に使用したミセル形成成分の代わりにJoncryl 682(Johnson Polymers Inc.の製品名)30gを使用した点を除き、上記イエロー分散液の調製手順と同じ手順を試みた。この比較例を試みる前に、Joncryl 68

2 1300mgを脱イオン水5mLに、5%水酸化リチウム溶液を滴下して溶解した。得られた溶液のpHを標準pH試験紙で調べた結果は10であった。溶液に5分間超音波処理を行って均一にしたのち、Photol Otsuka Electronics製ELS-800フォトン相関光度計で粒子径の測定を試みた。しかし試料の測定はできなかったため、ミセルが形成されたという証拠は得られなかった。Joncryl 682

30g、Indanthren Yellow 5G

16gおよびジメチルスルホキシド400mLを3Lビーカー中で混合した。混合物を70°Cに加熱し、攪拌機で上から2時間激しく攪拌した。次に、ビーカーを超音波装置に移し、30分間超音波処理を行った。この処理を行っても均一な溶液は得られなかった。混合物を上から激しく攪拌しながら、イソプロピルアルコールを加えて全体積を2.5Lにした。イソプロピルアルコールの添加によって不均一なイエローの固体が沈殿した。混合物を16時間放置すると固体は上澄液ときれいに分離した。傾斜法で大部分の上澄液を除き、残りを100mL遠沈管に入れ、3500rpmで1時間遠心分離した。固体を水酸化リチウム1水和物5gを含む脱イオン水300gに加えた。大きなイエローの結晶を含む混合物が得られ、それは4時間攪拌しても均一にはならなかった。超音波処理を行っても効果は認められなかった。10ミクロンのステンレス製メッシュを通して濾過すると、イエローの結晶とほとんど無色の濾液とに分離された。均一な分散液が得られなかったため、この試料をそれ以上評価することはできなかった。

#### 【0063】比較例 分散液B

上記レッド分散液の調製に使用したミセル形成成分の代わりにデモール ASの遊離酸(花王の製品名)30gを使用した点を除き、上記レッド分散液の調製手順と同じ手順を試みた。デモール AS 50gを脱イオン水500gに溶解し、強酸性イオン交換樹脂Dowex 50WX2-200 300gを充填したイオン交換樹脂カラムに流した。溶出液を回転式蒸発器で濃縮して水を除き、固体を減圧乾燥した。この比較実験を行う前に、乾燥した固体300mgを脱イオン水5mLに、5%水酸化リチウム溶液を滴下して溶解した。得られた溶液のpHを標準pH試験紙で調べた結果は10であった。溶液に5分間超音波処理を行って均一にしたのち、Photol Otsuka Electronics製ELS-800フォトン相関光度計で粒子径の測定を試みた。しかし試料の測定はできなかったため、ミセルが形成されたという証拠は得られなかった。デモール ASの遊離酸30g、Indanthren Red 3B 15gおよびN-メチル-2-ピロリドン500mLを3Lビーカー中で混合した。混合物を70°Cに加熱し、攪拌機で上から2時間激しく攪拌した。次に、ビーカーを超音波装置に移し、30分間超音波処理を行った。この処理を行っても均一な溶液は得られなかった。混合物を上から激しく攪拌しながら、95%エタノールを加えて全体積を3Lにした。95%エタノールの添加によって不均一なレッドの固体が沈殿した。混合物を16時間放置すると固体は上澄液ときれいに分離した。傾斜法で大部分の上澄液を除き、残りを100mL遠沈管に入れ、3500rpmで1時間遠心分離した。固体を水酸化リチウム1水和物5gを含む脱イオン水300gに加えた。大きなレッドの結晶を含む混合物が得

られ、それは4時間攪拌しても均一にはならなかった。超音波処理を行っても効果は認められなかった。10ミクロンのステンレス製メッシュを通して濾過すると、レッドの結晶とほとんど無色の濾液とに分離された。均一な分散液が得られなかったため、この試料をそれ以上評価することはできなかった。

#### 【0064】比較例 分散液C

上記ブルー分散液の調製に使用したミセル形成成分の代わりにイソブチルエステルを部分的に含むスチレン-マレイン酸共重合体(Sigma-Aldrich Co.)を使用した点を除き、上記ブルー分散液の調製手順と同じ手順を試みた。この比較例を試みる前に、イソブチルエステルを部分的に含むスチレン-マレイン酸共重合体300mgを脱イオン水5mLに、5%水酸化リチウム溶液を滴下して溶解した。得られた溶液のpHを標準pH試験紙で調べた結果は10であった。溶液に5分間超音波処理を行って均一にしたのち、Photol Otsuka Electronics製ELS-800フォトン相関光度計で粒子径の測定を試みた。しかし試料の測定はできなかったため、ミセルが形成されたという証拠は得られなかった。

【0065】イソブチルエステルを部分的に含むスチレン-マレイン酸共重合体30g、Indanthren Blue BC 12gおよびN-メチル-2-ピロリドン500mLを3Lビーカー中で混合した。混合物を70°Cに加熱し、攪拌機で上から2時間激しく攪拌した。次に、ビーカーを超音波装置に移し、30分間超音波処理を行った。この処理を行っても均一な溶液は得られなかった。混合物を上から激しく攪拌しながら、水酸化テトラメチルアンモニウム5水和物25gをエタノール1Lに溶解した溶液を加えた。塩基溶液の添加によって不均一なブルーの固体が沈殿した。混合物を16時間放置すると固体は上澄液ときれいに分離した。傾斜法で大部分の上澄液を除き、残りを100mL遠沈管に入れ、3500rpmで1時間遠心分離した。固体をトリフルオロメタンスルホン酸リチウム20gを含む脱イオン水300gに加えた。大きなブルーの結晶を含む混合物が得られ、それは4時間攪拌しても均一にはならなかった。超音波処理を行っても効果は認められなかった。10ミクロンのステンレス製メッシュを通して濾過すると、ブルーの結晶とほとんど無色の濾液とに分離された。均一な分散液が得られなかったため、この試料をそれ以上評価することはできなかった。

#### 【0066】比較例 分散液D

上記ブラック分散液の調製に使用したミセル形成成分の代わりにスチレンスルホン酸-マレイン酸共重合体のナトリウム塩の遊離酸(Sigma-Aldrich Co.)30gを使用した点を除き、上記ブラック分散液の調製手順と同じ手順を試みた。スチレンスルホン酸-マレイン酸共重合体のナトリウム塩40gを脱イオン水

500gに溶解し、強酸性イオン交換樹脂Dowex 50WX2-200 350gを充填したイオン交換樹脂カラムに流した。溶出液を回転式蒸発器で濃縮して水を除き、固体を減圧乾燥した。この比較試験を試みる前に、乾燥した固体300mgを脱イオン水5mLに、5%水酸化リチウム溶液を滴下して溶解した。得られた溶液のpHを標準pH試験紙で調べた結果は10であった。溶液に5分間超音波処理を行って均一にしたのち、Photol Otsuka Electronics 製ELS-800フットン相関光度計で粒子径の測定を試みた。しかし試料の測定はできなかった、ミセルが形成されたという証拠は得られなかった。スチレンスルホン酸-マレイン酸共重合体のナトリウム塩の遊離酸30g、Indanthren Black AC 20gおよびジメチルスルホキシド500mLを3Lビーカー中で混合した。混合物を60°Cに加熱し、攪拌機で上から2時間激しく攪拌した。次に、ビーカーを超音波装置に移し、30分間超音波処理を行った。この処理を行っても均一な溶液は得られなかった。混合物を上から激しく攪拌しながら、水酸化テトラメチルアンモニウム5水和物25gをエタノール1Lに溶解した溶液を加えた。塩基溶液の添加によって不均一なブラックの固体が沈殿した。混合物を16時間放置すると固体は上澄液ときれいに分離した。傾斜法で大部分の上澄液を除き、残りを100mL遠沈管に入れ、3500rpmで1時間遠心分離した。固体をトリフルオロメタンスルホン酸リチウム20gを含む脱イオン水300gに加えた。大きなブラックの結晶を含む混合物が得られ、それは4時間攪拌しても均一にはならなかった。超音波処理を行っても効果は認められなかった。10ミクロンのステンレス製メッシュを通して濾過すると、ブラックの結晶とほとんど無色の濾液とに分離された。均一な分散液が得られなかった、この試料をそれ以上評価することはできなかった。

#### 【0067】インクの評価

下記のようにして、表1に記載したインクの信頼性、普通紙および専用紙に対するカラーガマット、耐光性、耐オゾン性、耐水性、耐湿性および耐摩擦性を評価した。

#### 【0068】連続印字信頼性の試験

連続印字条件下における上記のインクの信頼性を以下のように評価した。まず、熱シールアルミニウムバックにインクを充填し、脱気を行ってから密封した。次に、そのインクをプリンタPM-900C（セイコーエプソン社の製品名）の黒インクプリントヘッドに装填した。インクがすべてのノズルから正しい方向に噴射される（ノズルから噴射されるインクの液滴の角偏差は約±0.5°以内）ことを最初に確認するために、すべてのノズルを使用してラインパターンを印字した。印字パターンを、A4用紙一杯に印字する360dpiのソリッドブロックパターンに切り替え、印字速度を毎分約4枚の速

い速度に設定した。それからブロックパターンを用紙5000枚に連続印字した。試験した4種類のインクすべてについて、すべてのノズルは良好な方向性を示し、印字抜けしたノズルは、5000枚すべての用紙について全く認められなかった。

#### 【0069】長期保管信頼性の試験

上記インクをプリントヘッドに長期間保管した時の信頼性を以下のようにして評価した：まず、インクを脱気したのち、熱シールアルミニウムバックに封入した。次に、プリンタMJ-510（セイコーエプソン社の製品名）の黒インクプリントヘッドに装填した。インクがすべてのノズルから正しい方向に噴射されることを最初に確認するためにすべてのノズルを使用してラインパターンを印字した。次に、インク供給部をプリントヘッドから取り去り、次いでプリンタからプリントヘッドを外した。キャップを外したプリントヘッドを恒温槽中に40°Cで4日間保管した。再びプリントヘッドをプリンタに取り付け、それからインク供給部をプリンタヘッドに取り付けた。プリンタのクリーニング操作を実行してからすべてのノズルを使用してラインパターンを印字した。すべてのノズルが正しい方向に印字するまで、クリーニング操作とラインパターンの印字をくり返した。試験した4種類のインク全部について完全に回復するまでに必要なクリーニング操作の回数は4回以下であった。これは信頼性が合格レベルにあることを示している。

#### 【0070】熱サイクル信頼性の試験

上記インクの両極端の温度（-30°C～60°C）に対す信頼性を以下のように評価した。まず、インクを脱気して30mLのガラス製試料瓶に封入した。試料瓶を60°Cの恒温槽に入れ、同温度で24時間保管した。試料を恒温槽から-30°Cの定温冷凍庫に移し、同温度で24時間保管した。全部で10回のサイクルが終了するまで、両温度間のサイクルをくり返した。最後のサイクルが終了した後、インクを室温で解凍し、ガラス試料瓶を静かに上下反転させた。試料瓶の底に沈殿がないか検査した。試験した4種類のインク全部について沈殿は認められなかった。これは信頼性が合格レベルにあることを示している。

#### 【0071】カラーガマットの評価

Spectroscanテーブルユニットを備えたGretag-MacbethのSpectrolinoを使ってCIELAB色測定評価を行うための標準色パッチを普通紙と専用紙上に印字した。普通紙の代表としてXerox4024（ゼロックス社製）を使用した。専用紙の代表にはエプソン社のプレミアム半光沢フォト紙を使用した。プリンタStylus Color 980（セイコーエプソン社の製品名）を使用して本発明の4種類のインクを印字した。水溶性染料を使って調製される染料をベースにしたインクの代表としてプリンタStylus Color 980用の標準インクを使



用した。顔料をベースにしたインクの代表としてプリンタStylus Photo 2000P（セイコーエプソン社の製品名）用の標準インクを使用し、同じプリンタで印字した。上記2種類の用紙におけるガマット値を表2に示す。表から分かるように、本発明のインクは両用紙に対して、水溶性染料を使って調製される染料をベースにした対応するインクと同等以上の彩度を示して\*

インク（4色） 評価紙	本発明の インク	SC 980用 標準インク	SP 2000P用 標準インク
Xerox 4024（ 普通紙）	22	21	12
プレミアム半光沢フォ ト紙（専用紙）	71	71	75

【0073】表中、SC 980はプリンタ：Stylus Color 980を、SP 2000Pはプリンタ：Stylus Photo 2000Pを示す。

#### 【0074】耐光性試験

プリンタStylus Color 980（セイコーエプソン社の製品名）を使用し、エプソン社のプレミアム半光沢フォト紙に本発明の4種類のインクを使って標準色パッチを印字した。一晚乾燥させた後、色パッチをガラスでカバーしたフレームに装着した。次いでフレームに装着した試験片を5.4Kluxの蛍光褪色ユニットに取り付けた。ユニットの環境を温度24℃で、相対湿度60%に設定した。Spectroscanテーブルユニットを備えたGretag-MacbethのSpectrolinoを使って、褪色させた色パッチのCIE LAB測色値 $\Delta E$ を測定し、露光しなかった色パッチと比較した。4、8、12、16および20週間経過した時点で各試験片を取り出して $\Delta E$ 値を測定した。 $\Delta E$ 値をKlux・時間に対してプロットして得られる曲線は、4種類の色すべてについて直線を与えた。 $\Delta E$ 値カットオフ値を7、そして平均1日露光量を5Klux時間として4種類のインクすべての耐光性を計算した結果、60年以上と出た。この値は、従来のカラー写真で得られる最高の値と同等かそれ以上である。したがって、本発明のインクは高水準の耐光性を有するものと判定される。

#### 【0075】耐オゾン性試験

プリンタStylus Color 980（セイコーエプソン社の製品名）を使用し、本発明の4種類のインクで、エプソン社のプレミアム半光沢フォト紙に標準色パッチを印字した。Stylus Color 980を使用して、染料をベースにしたプリンタ標準インクで、また、Stylus Photo 2000P（セイコーエプソン社の製品名）を使用して、顔料をベースにしたプリンタ標準インクで、同じ用紙に比較用の色パッチを印字した。一晚乾燥させた後、色パッチをガラス

\*いる。表2から分かるように、本発明のインクは、市販の顔料をベースにしたインクよりも普通用紙に対して広いカラーガマットを有している。また、専用紙に対する本発明のインクのカラーガマットは、顔料をベースにした同じ市販のインクと同じカラーガマットを有する。

【0072】

【表2】

でカバーしないフレームに装着した。それから、フレームに装着した試験片をオゾン曝露室に入れた。オゾン室の環境を温度24℃、相対湿度60%、オゾン濃度0.400ppmに設定した。Spectroscanテーブルユニットを備えたGretag-MacbethのSpectrolinoを使って、褪色させた色パッチのCIE LAB測色値 $\Delta E$ を測定し、曝露しなかった色パッチと比較した。2、4および8日間、そして1、2、3、4、6、8および10週間経過した時点で各試験片を取り出して $\Delta E$ 値を測定した。各インクセットの4種類の色すべてについて $\Delta E$ 値対時間のデータが得られた。 $\Delta E$ 値を時間に対してプロットして得られる曲線は、最初の4または5測定点の間は急傾斜で上昇し、それ以降は次第に直線的な上昇に変化した。本発明のすべてのインクで最終的な $\Delta E$ 値は10より小さかった。染料をベースにしたインクのセットを比較すると、シアンの褪色が特に目立ち、最終的な $\Delta E$ 値は30より大きかった。顔料をベースにしたインクのセットを比較すると、シアンの褪色が特に目立ち、最終的な $\Delta E$ 値は15より大きかった。本発明のインクについてもある程度のオゾン褪色が認められたが、その程度は市販の染料をベースにしたインクおよび顔料をベースにしたインクより小さかった。したがって本発明のインクは高水準の耐オゾン性を有するものと判定される。

#### 【0076】耐水性試験

プリンタStylus Color 980（セイコーエプソン社の製品名）を使用し、本発明の4種類のインクで、Xerox 4024普通紙に標準色パッチ（2cm×2cm）を印字した。一晚乾燥させたのち、使い捨て1mLビベットを使って脱イオン水1滴を各パッチの中心部に注意深く付着させた。24時間乾燥させたのち、試験片を目で観察した。4種類の色すべてについて、色パッチ上の印字されていない外側への色の移動は認められなかった。したがって、本発明のインクは高水準の耐水性を有するものと判定される。

## 【0077】耐湿性試験

プリンタStylus Color 980（セイコーエプソン社の製品名）を使用し、本発明の4種類のインクで、エプソン社のプレミアム半光沢フォト紙に標準色パッチを印字した。24時間乾燥させたのち、カラーパッチをガラスでカバーしないフレームに装着した。それから、フレームに装着した試験片を湿気試験室に入れた。湿気試験室の環境を温度24°C、相対湿度70%に設定した。Spectroscanテーブルユニットを備えたGretag-MacbethのSpectroline 10を使って、湿気に曝露した色パッチのCIE LAB測色値 $\Delta E$ を測定し、曝露しなかった色パッチと比較した。10、20、40、60および80日間経過した時点で各試験片を取り出して $\Delta E$ 値を測定した。サンプリング時間に対する $\Delta E$ 値の上昇はわずかであった。4種類の色すべてに対して、データを対数回帰分析\*

\*によってフィットさせて得られた $\Delta E$ 値は、50年間の湿気への曝露で6より小さい値となった。したがって本発明のインクは高水準の耐湿性を有するものと判定される。

## 【0078】耐摩擦性試験

プリンタStylus Color 980（セイコーエプソン社の製品名）を使用し、本発明の4種類のインクで、エプソン製プレミアム半光沢フォト専用紙にテキストサンプルを印字した。24時間乾燥させたのち、黄色マーカーペン（ゼブラペン2）を使ってテキストの同じ部分を2回連続してこすった。こすった時の概略の圧力を測定するため、摩擦操作は天秤上で行った。摩擦する圧力は2回とも300gで誤差は $\pm 50$ gであった。4種類の色すべてについて、印字されていない部分への色の転写は認められなかった。したがって本発明のインクは高水準の耐摩擦性を有するものと判定される。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02  
2H086 BA01 BA02 BA53 BA56 BA59  
BA60 BA62  
4J039 AB01 AD01 AD03 AD09 AE07  
BE02 BE12 BE22 BE30 CA03  
CA06 EA21 EA34 EA35 EA36  
EA38 GA24 GA26 GA27 GA28

(19) PATENT BUREAU OF JAPAN (JP)

(12) OFFICIAL GAZETTE FOR GRANTED PATENTS (A)

(11) Japanese Patent Application Publication Kokai: 2003-155429

(43) Publication Date: May 30, 2003

Request for Examination: Not requested      Number of Claims: 7 OL (Total of 17 pages)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	FI	Theme code (reference)
C09D 11/00	C09D 11/00	2C056
B41J 2/01	B41M 5/0    E	2H086
B41M 5/00	B41J 3/04    101Y	4J039

(21) Patent Application No.: Patent Application No. 2001-353679 (P2001-353679)

(22) Application Date: November 19, 2001

(71) Applicant:      000002369  
Seiko Epson Co., Ltd.  
2-4-1 Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo-to

(72) Inventor:      William Marrit  
Seiko Epson Co., Ltd., 3-3-5 Daiwa, Suwa-shi, Nagano-ken

(74) Agents:      100095728  
Patent Attorney Masayoshi Kamiyanagi (and 2 other persons)

To be continued on last page

---

(54) [Title of the Invention] Aqueous ink composition for use in inkjet printer

(57)

**ABSTRACT :** **PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an aqueous ink composition for inkjet recording that gives reliable printing performance and gives a recorded image having chroma equal to or superior to that of the corresponding dye-based ink prepared by using a water-soluble dye and has durability to a special paper and an ordinary paper.

**SOLUTION:** The aqueous ink composition for inkjet recording comprises water as the main solvent, at least one vat dye and at least one micelle-forming component. The micelle-forming component forms a micelle in an aqueous solution having a pH of higher than 8 wherein the micelle has an average diameter of greater than 20 nm to smaller than 150 nm as measured by photon correlation spectrometry.

[Patent Claims]

[Claim 1] An aqueous ink composition for use in inkjet printers, characterized by the fact that it comprises (a) water as the main solvent, (b) at least one vat dye, and (c) at least one micelle-forming component.

[Claim 2] Ink composition described under Claim 1, characterized by the fact that the above micelle-forming component forms micelles in an aqueous solution with a pH value above 8, which have an average diameter of larger than 20 nm but smaller than 150 nm as measured by photon correlation spectrometry.

[Claim 3] Ink composition described under Claim 1, characterized by the fact that the above micelle-forming component exists as a polyanion in an aqueous solution with a pH value above 8.

[Claim 4] Ink composition described under Claim 1, characterized by the fact that the above ink contains a vat dye at 0.1-10%, a micelle-forming component at 0.1-40%, and an aqueous medium at 50-99.8%, and that the above aqueous medium is a mixture of water, a cosolvent that is miscible with water, a water-soluble surfactant, and a water-soluble additive.

[Claim 5] A recording method, characterized by allowing the ink described under any of Claims 1-4 to adhere to a recording medium.

[Claim 6] An inkjet recording method characterized by allowing the ink described under any of Claims 1-4 to adhere to a recording medium by spraying droplets of the ink.

[Claim 7] A recording object recorded by the method described under Claim 6.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The present invention is related to an aqueous ink composition for inkjet recording, which has reliable printing performance and gives durable recorded images with a chroma equal or superior to that of the corresponding dye-based inks prepared using a water-soluble dye, on special and ordinary papers.

[0002]

[Prior Art] Recording by inkjet is a recording method of the non-impact type, by which a printer forms droplets of ink in response to, for example, digital signals generated by a computer. The droplets of ink are allowed to adhere to a base material such as a paper or transparent film. Inkjet printers are used widely commercially due to the high quality of the printed characters, cheap prices, comparatively less noise at the time of use, and good graphic description. Heating (inkjet) type and the piezoelectric type drop-on-demand printers have scored a big success in the marketplace, and are widely used as printers for personal computers in offices and homes.

[0003] Inks used for an inkjet printer can be classified into dye-based inks and pigment-based inks. Usually, the dye-based inks have a very wide color gamut on special paper or an intermediate color gamut on ordinary paper. Dye-based inks give rise to satisfactory results in many applications, but, in general, overall they are disadvantageous in durability defined in the present Detailed Description as light resistance, ozone resistance, water resistance, moisture resistance and abrasion resistance. For recorded documents that need to have a certain shelf life, the low durability of the images recorded with dye-based inks is an important issue.

[0004] On the other hand, pigment-based inks have very high durability. For preparing recorded documents that need to have a long shelf life, they are more preferable than dye-based inks are. Pigment-based durable inks with a quite wide color gamut on special papers have been known traditionally. However, such pigment-based inks are known to have a quite narrow color gamut on ordinary paper compared with the corresponding dye-based inks. Similarly, pigment-based, durable inks are known to have an intermediate color gamut on ordinary papers. Unfortunately, such pigment-based inks are known to have a quite narrow color gamut on special papers compared with the corresponding dye-based inks. In other words, no pigment-based ink composition has been known, which has a chroma equal or superior to that of the corresponding dye-based inks and gives durable recorded images not only on special papers but also on ordinary papers.

[0005] A class of dyes that can give images with excellent durability are vat dyes. Since vat dyes have excellent resistance to light, ozone, water and moisture, they are used for the dyeing of textiles. In the standard commercially available form, vat dyes cannot be dissolved in water at all. This standard form is often called oxidized form. The term "vat

dye" used in the present Detailed Description, unless noted otherwise, specifies the standard oxidized form. Since this dye cannot be dissolved in water in the oxidized form, it cannot be used for aqueous ink as it is. By contrast, the reduced form of vat dyes, called leuco salt or leuco base, is water-soluble. Reduction to the leuco salt/base form is usually performed using sodium hydrosulfite or sodium borohydride in an aqueous alkali solution. Since the reduced water-soluble leuco salt/base form is highly readily oxidized in air, special means are required, such as strict exclusion of oxygen from the air or use of a reducing agent, in order to maintain the reduced state.

[0006] Since vat dyes are dyes with the nature of the color based on a molecule, it can give a chroma equal or superior to that of the corresponding dye-based aqueous ink not only on special papers but also on ordinary papers. By contrast, for a pigment that develops a color from both interactions in the solid state and absorption of individual molecules, the chroma is generally poorer than that of the corresponding dyes. The poor chroma of pigment-based inks can be readily seen with inks containing high concentrations of two widely used pigments, quinacridone red and phthalocyanine blue. The reason for the poor chroma lies in the fact that the color of such pigments is largely dependent on solid state interactions.

[0007] Due to the fact that vat dyes have excellent original chroma and durability, several vat dye-based inks have been reported. These examples will be described in detail below.

[0008] A recording ink containing a vat dye and/or sulfur dye is described in JP57-18767A. Specifically, in the presence of a reducing agent for generating the leuco salt/base form, the vat dye and/or sulfur dye is dissolved in a liquid medium. After dissolution, the dissolved reduced dye is oxidized, forming a liquid dispersion of the vat dye and/or sulfur dye in the liquid medium. In addition, in JP57-18767A, patent application was made for a dispersing agent as a component of recording inks. Examples of a preferable dispersing agent include polymer dispersing agents with a molecular weight of 1000-100,000/mole, such as polyvinyl alcohol, a polyvinylpyrrolidone, polyvinylpyridine, sodium polyacrylate, polymethacrylate, condensed naphthalenesulfonate, styrene-maleic acid copolymer, diisobutylene-maleic acid copolymer, polyethylene glycol, polypropylene glycol, polyoxyethylenec-oxydipropylene block copolymer, styrene-(meth)acrylic acid copolymer, (meth)acrylic ester-(meth)acrylate copolymer, styrene-itaconate copolymer, itaconic ester-itaconate copolymer, vinylnaphthalene-maleate copolymer, vinylnaphthalene-(meth)acrylic-acid

copolymer, and vinyl naphthalene-itaconate copolymer. With the above examples of polymer dispersing agents, the following monomers can be used as a denaturing agent for the polymer dispersing agents: acrylonitrile, vinyl acetate, (meth)acrylamide, N-methylol-(meth)acrylamide, vinyl chloride, vinylidene chloride, and ethylene.

[0009] The inventors of the present invention attempted to obtain a stable liquid dispersion of vat dyes by the methods of Practical Examples 1, 2A, 2C and 2D of JP57-18767A. In Practical Example 1, instead of the product from Arco Chemicals described in the Detailed Description, SMA 1440 from Atofina Chemicals was used. In Practical Examples 2A and 2C, the same dispersing agents as described in the Detailed Description were used. In Practical Example 2D, instead of the product from San Nobuko [phonetic], described in the Detailed Description, the corresponding sodium polyacrylate from Sigma-Aldrich was used. The results obtained using Practical Examples 1 and 2C showed that upon addition of a hydrogen peroxide solution as oxidizing agent, immediately large crystals of the vat dye were precipitated. This precipitation also occurred upon dropwise addition of the hydrogen peroxide solution over several hours. The crystals were separated in a laboratory bench-top centrifuge at 3000 rpm. Thus, in our experiment, a stable liquid dispersion of the vat dye could not be obtained using the dispersing agents described in the Practical Examples 1 and 2C. In an additional experiment according to Practical Example 2A, when hydrogen peroxide was added in aqueous methanol, the vat dye was precipitated. A stable liquid dispersion could not be obtained by using a recycle pump equipped with a colloid mill (model KSIF, made by Premier Mill, Reading, Pennsylvania, USA). Even after milling for several hours, a stable liquid dispersion still could not be obtained. Thus, in our experiment, a stable liquid dispersion of the vat dye could not be obtained using the dispersing agent described in the Practical Example 2A. In an additional experiment according to Practical Example 2D, when hydrogen peroxide was added in aqueous methanol, the vat dye was precipitated again. A stable liquid dispersion could not be obtained by using a laboratory ball mill. After milling for 24 hours in a ball mill and then ultrafiltration of the mixture through a 5-micron membrane filter, an essentially colorless filtrate was obtained. Thus, in our experiment, a stable liquid dispersion of vat dye could not be obtained using the dispersing agent described in the Practical Example 2D. The reasons for the failure to obtain a stable liquid dispersion are not known. Note that a detailed description is not given in any of the specific examples of JP57-18767A. Except for the conditions for the ultrafiltration, important experimental details are missing. In particular, there is no description of the conditions for the ultracentrifugation and for

milling with the colloid mill, diameter of the dispersed vat dye, or concentration of the dispersed vat dye after ultracentrifugation.

[0010] In patent application JP63-139959A, an application was made for an ink, which contains water, an organic solvent, a solubilized vat dye and an antioxidant. The solubilized vat dye used in JP63-139959A contains sulfonic acid groups that impart solubility. It is described, that in this aspect, it is different from general vat dyes. Recorded objects using this ink are expected to have the advantage of the chroma obtained with dye-based inks. However, since the dye described in JP63-139959A is water-soluble, it is not expected to have the advantages of water resistance and moisture resistance characteristic of vat dyes.

[0011] In JP63-139961A, a patent application for an ink was made, which contains water, an organic solvent, a colloid salt of a /vat dye and an antioxidant. The colloid salt of a vat dye is obtained by reducing the corresponding standard state vat dye. The role of the antioxidant is to maintain the vat dye in the reduced, soluble, colloidal salt form. Recorded objects using this ink are expected to have the advantage of a chroma usually obtained with dye-based inks. However, the reduced soluble dye described in JP63-139961A is readily oxidized by air. Once the antioxidant in the ink (for counteracting oxidation) is consumed by oxidation in air, the reduced pigment would be oxidized to the insoluble state of the corresponding standard oxidized form. When this occurs, the nozzle of the printer head is blocked. Consequently, reliable recording quality is not expected to be obtainable.

[0012] In JP1-93389A, an inkjet-printer-based recording method is described. In this recording method, the vat dye-containing ink is in the reduced soluble colloidal salt form. In the invention of this recording method, in a second stage, a liquid containing an antioxidant is recorded on the top of a formed image. The reduced vat dye is then oxidized to the standard oxidized form. Recorded objects using this ink are expected to have the advantage of a chroma obtainable with dye-based inks. However, from the viewpoints of printer design and cost, it is not desirable to require two separate liquids. Moreover, as pointed out above, the reduced soluble pigment is readily oxidized in air. Thus, the reduced dye is oxidized to the corresponding insoluble form. If this does occur, the nozzle of the printer head is blocked. Consequently, reliable recording quality is not expected to be obtained.



[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As described above, there is a need for an aqueous ink composition for inkjet recording, which has reliable printing performance and gives durable recorded images with a chroma equal to or superior to that of the corresponding dye-based inks prepared using a water-soluble dye not only on special papers but also on ordinary papers. Specifically, there is a need for a vat dye-based ink that does not have the problems of the prior art described above and provides the advantages of the original chroma and durability of vat dye.

[0014]

[Means for Solving the Problem] The objective of the present invention is to offer an aqueous ink composition for inkjet recording, which has reliable printing performance and gives durable recorded images with a chroma equal to or superior to that of the corresponding dye-based inks prepared using a water-soluble dye, not only on special papers but also on ordinary papers.

[0015] According to the present invention described in this Detailed Description, an aqueous ink composition for inkjet recording is provided, which is characterized by comprising (a) water as the main solvent, (b) at least one vat dye, and (c) at least one micelle-forming component.

[0016] [Claim 2] The micelle-forming component in the ink forms micelles in an aqueous solution with a pH value above 8, which have an average diameter larger than 20 nm but smaller than 150 nm as measured by photon correlation spectrometry. Moreover, the micelle-forming component exists as a polyanion in an aqueous solution with a pH value above 8. The ink of the present invention contains a vat dye at 0.1-10%, a micelle-forming component at 0.1-40%, and an aqueous medium at 50-99.8%. The aqueous medium is a mixture of water, a cosolvent that is miscible with water, a water-soluble surfactant, and a water-soluble additive.

[0017] The ink of the present invention has excellent reliability for recording by the inkjet system, and gives recorded images with good light resistance, ozone resistance, water resistance, moisture resistance, and abrasion resistance. Moreover, the ink of the present invention gives recorded images with a chroma equal to or superior to that of the corresponding dye-based inks prepared using a water-soluble dye, not only on special papers but also on ordinary papers.

[0018]

[Embodiment of the Invention] The ink composition of the present invention is suitable for use in an inkjet printer using a known method of spraying ink through multiple nozzles equipped on the printer head. Moreover, the ink composition of the present invention can also be used for pens, etc. that do not require as strict conditions for the application of the ink as in the case of inkjet printers.

[0019] Vat dye

The vat dye of the present invention contains at least one vat dye chosen from a group of vat dyes in their standard oxidized forms. Vat dyes can be classified into indigo and anthraquinone types. These two types are not distinguished from each other in the present invention. The vat dye of the present invention can include the following dyes described in the Color Index:

C. I. Vat Yellow 2, C. I. Vat Yellow 4, C. I. Vat Yellow 10, C. I. Vat Yellow 20, C. I. Vat Yellow 33, C. I. Vat Orange 1, C. I. Vat Orange 2, C. I. Vat Orange 3, C. I. Vat Orange 5, C. I. Vat Orange 7, C. I. Vat Orange 9, C. I. Vat Orange 13, C. I. Vat Orange 15, C. I. Vat Red 1, C. I. Vat Red 2, C. I. Vat Red 10, C. I. Vat Red 13, C. I. Vat Red 15, C. I. Vat Red 16, C. I. Vat Red 31, C. I. Vat Red 41, C. I. Vat Red 42, C. I. Vat Red 45, C. I. Vat Red 47, C. I. Vat Red 52, C. I. Vat Violet 1, C.

I. Vat Violet 2, C. I. Vat Vi  
 olet 9, C. I. Vat Violet 13,  
 C. I. Vat Violet 21, C. I. Vat  
 Blue 1, C. I. Vat Blue 3, C.  
 I. Vat Blue 4, C. I. Vat Blue  
 5, C. I. Vat Blue 6, C. I. Vat  
 Blue 8, C. I. Vat Blue 12,  
 C. I. VatBlue 14, C. I. Vat Bl  
 ue 18, C. I. Vat Blue 19, C.  
 I. Vat Blue 20, C. I. Vat Blu  
 e 29, C. I. Vat Blue 35, C. I.  
 Vat Blue 41, C. I. Vat Blue  
 64, C. I. Vat Green 1, C. I. Va  
 tGreen 2, C. I. Vat Green 3,  
 C. I. Vat Green 8, C. I. Vat G  
 reen 9, C. I. Vat Brown 1, C.  
 I. Vat Brown 3, C. I. Vat Bro  
 wn 22, C. I. Vat Brown 25, C.  
 I. Vat Brown 41, C. I. Vat Br  
 own 44, C. I. Vat Brown 46,  
 C. I. Vat Brown 57, C. I. Vat  
 Brown 68, C. I. VatBrown 72,  
 C. I. Vat Black 8, C. I. Vat B  
 lack 9, C. I. Vat Black 13,  
 C. I. Vat Black14, C. I. Vat B  
 lack 20, C. I. Vat Black 25,  
 C. I. Vat Black 27, C. I. Vat  
 Black 29, C. I. Vat Black 3  
 6, C. I. Vat Black 56, C. I. Va  
 t Black 57, C. I. Vat Black  
 59  
 and C. I. Vat Black 60.

The vat dye of the present invention includes the following commercially available vat  
 dyes:

Indanthren Yellow 5G, Indanthren Orange 3R, Indanthren Red 3B, Indanthren Blue BC (C. I. Vat Blue 6), Indanthren Violet 3B, Indanthren Green XBN, Indanthren Olive B, Indanthren Brown BR (C. I. Vat Brown 1), Indanthren Navy DB, Indanthren Black AC.

The above lists are not inclusive. Other vat dyes can also be included within the scope of the present invention. Vat dyes preferable for preparing the liquid dispersion of the present invention are vat dyes with a moderate solubility in strongly polar organic solvents, such as dimethyl sulfoxide, sulfolane, N-methyl-2-pyrrolidone, dimethylformamide, dimethylacetamide, and hexamethyl phosphoramide.

[0020] The amount of the vat dye in the ink composition of the present invention is preferably 0.1-10% by weight.

[0021] Micelle-forming component

The aqueous ink composition for inkjet contains at least one micelle-forming component. The micelle-forming component can have any chemical composition as long as the following requirements are met:

- (1) it forms micelles in an aqueous solution with a pH value above 8, with an average diameter larger than 20 nm but smaller than 150 nm as measured by photon correlation spectrometry. In addition,
- (2) it exists as a polyanion in aqueous solutions with a pH value above 8.

[0022] The ink of the present invention is preferably an aqueous ink composition with a pH value above 8. The reason is that such an ink composition does not cause corrosion on inkjet printer parts that are readily subject to corrosion. Similarly, the ink of the present invention is preferably an aqueous ink composition with a pH value below 10. The reasons are safety for human beings, and chemical mildness on the materials of the inkjet printer that may come in contact with the ink.

[0023] In order to have an aqueous ink composition for inkjet printers with a pH value above 8, the aqueous liquid dispersion of the vat dye has to be stable at a pH above 8. The reason for specifying the conditions for the micelle-forming agent against an aqueous solution with a pH value above 8 is to ensure the stability of the liquid dispersion.

[0024] To obtain a stable liquid dispersion of the vat dye, the inventors of the present invention found that the micelle-forming component has to form micelles in an aqueous solution with a pH value above 8, which have to have an average diameter larger than 20 nm but smaller than 150 nm as measured by photon correlation spectrometry. Although the average diameter of the micelles may be measured by any known method, photon correlation spectrometry is desirable due to its fast, simple and reproducible nature. Instruments for measuring particle size by photon correlation spectrometry are marketed by many manufacturers. In contrast to a substance capable of forming large micelles with an average diameter larger than 20 nm, the concentration range measurable by photon correlation spectrometry is above the critical micelle concentration (CMC) of the substance in all cases.

[0025] Accordingly, it is important whether or not the substance under consideration forms micelles with an average diameter larger than the lower limit (20 nm), but not whether or not the substance is at the CMC.

[0026] The lower limit of 20 nm set for the micelle-forming agent in the present invention is based on the observation that an ordinary anionic surfactant, such as sodium oleate, does not form a stable liquid aqueous vat dye dispersion according to the preparation method used in the present invention. An ordinary anionic surfactant, such as sodium oleate, forms micelles with an average diameter smaller than 10 nm in an aqueous solution with a pH value above 8. As described above under "Prior Art", an ordinary polymer dispersant does not form a stable aqueous vat dye liquid dispersion by the preparation method of the present invention. This is consistent with the present invention in that, as measured by photon correlation spectrometry, an ordinary aqueous polymer dispersant does not form micelles in an aqueous solution with a pH value above 8.

[0027] The upper limit of 150 nm set for the micelle-forming agent in the present invention is based on the fact that (1) this is required for maintaining good chroma for recorded images, and (2) this is required for minimizing the precipitation of the dispersed

vat dye particles. Regarding the first point, regarding maintaining a wide color gamut, it is well-known that the chroma decreases with a significant increase in the particle size of the pigment from about 100 nm. Against pigment-free micelles with an average diameter of 150 nm, the size of the pigment in pigment-containing micelles is expected to be smaller than 150 nm. Accordingly, to have a chroma as high as possible, it is preferable to form micelles with an average diameter smaller than 150 nm. It is even more preferable to form micelles with an average diameter smaller than 120 nm. Regarding the second point, namely, minimizing precipitation, assuming that the other conditions are equal, small particles have a precipitation rate slower than that of large particles. The density of commercially available vat dyes is higher than that of the aqueous medium. To minimize the precipitation rate, it is preferable to have a pigment particle size smaller than 150 nm. Moreover, to minimize the precipitation, it is preferable to form micelles with an average diameter smaller than 150 nm. It is even more preferable to form micelles with an average diameter smaller than 120 nm.

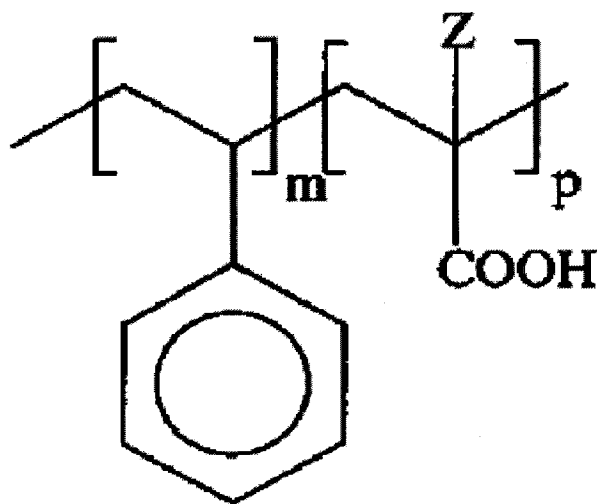
[0028] The inventors of the present invention found that, in order to obtain a stable aqueous liquid dispersion of a vat dye, the micelle-forming component has to be present as a polyanion in aqueous solutions with a pH value above 8. Here, it is specified that it should be a polyanion, but not be nonionic or a polycation. The reason(s) for the limitation to polyanion is(are) not known, but two possibilities can be envisaged. First of all, unlike nonionic micelle-forming agents, electrically charged micelles (polyanionic or polycationic) are more stable than nonionic micelles. This is due to stronger neutralization of the charged portions of the polyanionic or polycationic micelle-forming component than is the case in the hydrophilic portions of a non-ionic micelle-forming component in an aqueous medium. Secondly, unlike polycationic micelle-forming agents, polyanionic micelles are more stable in an aqueous solution with a pH value above 8. This is due to higher stability of the charged portions of a polyanionic micelle-forming component than of a polycationic micelle-forming component in an alkaline solution. By contrast, in an acidic solution, the charged portions of a polycationic micelle-forming component are more stable than for a polyanionic micelle-forming component. The polarity and charge of a micelle-forming agent can be measured by any known method. However, since this component has a strong tendency to form micelles, it is difficult to measure individual molecules of the component. Accordingly, it is preferable to determine that the micelle-forming component exists as a polyanion in an aqueous solution with a pH value above 8 by NMR, IR, HPLC, etc. for characterizing the

independent individual structure of the micelle-forming component and by the usual chemical means, such as using known pKa data for dissociative functional groups, etc.

[0029] The general structure of one type of compound fulfilling the requirements for the micelle-forming component of the present invention is shown below:

[0030]

[Formula 1]

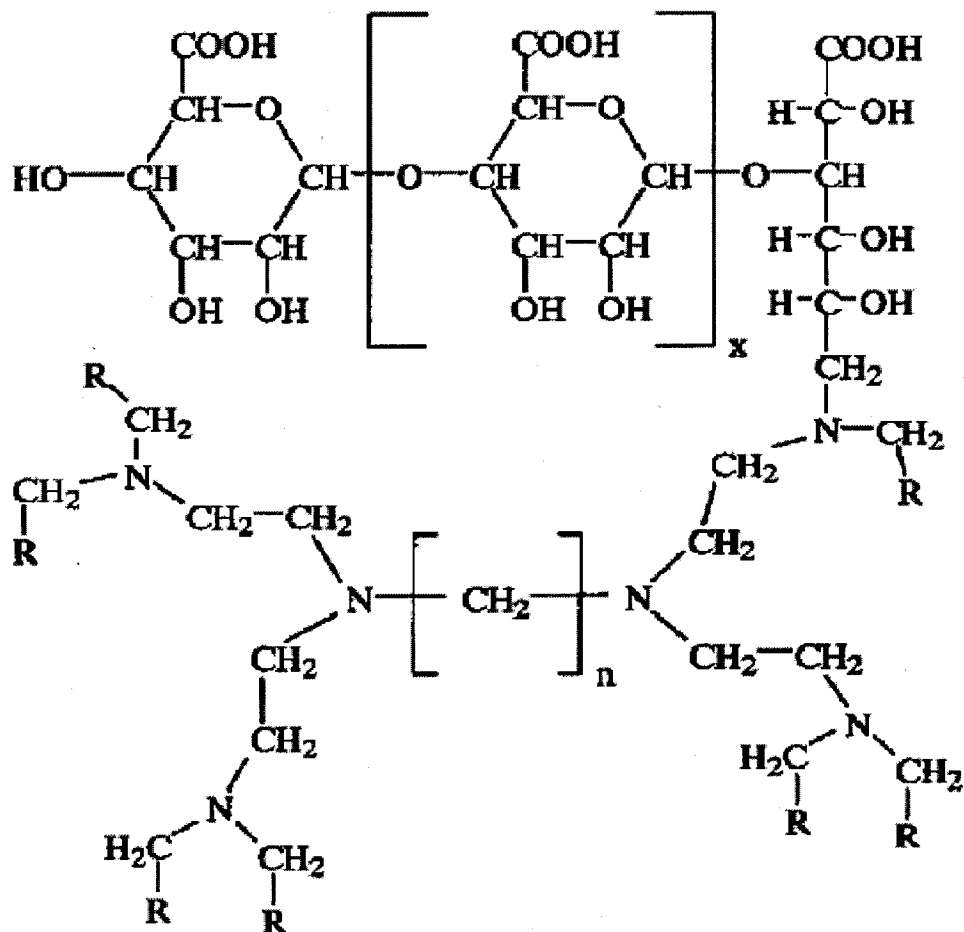


Here, m is the average value for the polydispersed polystyrene block, being within the range of 10-20; p is the average value for the polydispersed (meth)acrylate, being within the range of 20-40; and Z is hydrogen (H) or methyl group (CH<sub>3</sub>). The above two-block copolymer can be prepared by a known method or be purchased as a commercial product. The following references contain such a method: Zhong, X. F., Varshney, S. N. and Eisenberg, A., *Macromolecules*, 1992, 25, 7160-7167; and Cao, T., Munk, P., Ramireddy, C., Tuzar, Z. and Webber, S. E., *Macromolecules*, 1991, 24, 6300-6310. This type of two-block copolymer can be purchased from Polymer Source Inc. (Dover, Quebec, Canada). As it is clear from the above chemical structure, this compound exists as a polyanion in an aqueous solution with a pH value above 8 due to multiple dissociation of the carboxyl groups of the poly(meth)acrylate.

[0031] The general structure of another type of the compound fulfilling the requirements for the micelle-forming component of the present invention is shown below:

[0032]

[Formula 2]



Here,  $x$  is an average value for the polydispersed oligosaccharide, being within a range of 1-14;  $n$  is in the range of 2-12;  $R$  is aryl, substituted aryl, alkylaryl, substituted alkylaryl, pyridyl, or substituted pyridyl with 5-20 carbon atoms. As it is clear from the above chemical structure, this compound exists as a polyanion in an aqueous solution with a pH value above 8 due to multiple dissociation of the carboxyl groups of the oligosaccharide portion.

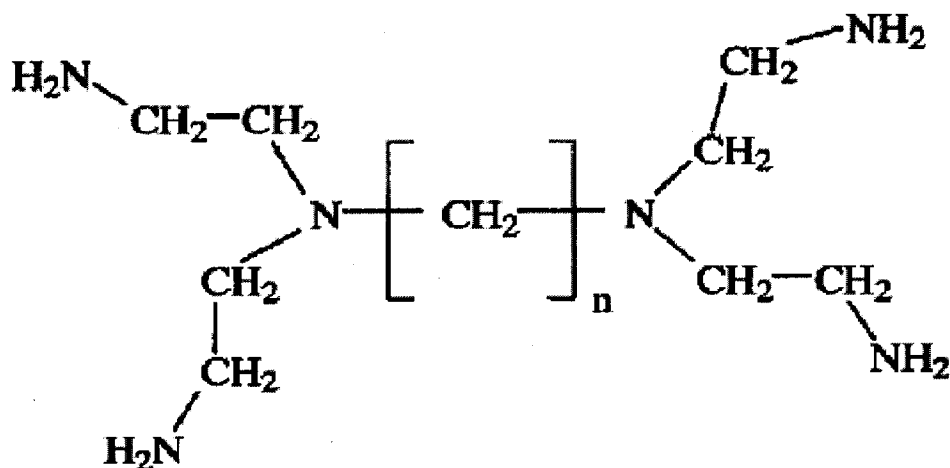
[0033] The oligosaccharide portion of the above compound can be easily obtained from natural polysaccharides, such as alginic acid and pectin, using a chemical or enzymatic method. It is easiest to use two reduction-amination reactions for obtaining the above compound. The 1st reduction-amination reaction is performed using an oligosaccharide



precursor and a branching polyamine compound, in an excess, expressed by the following general formula:

[0034]

[Formula 3]



Here,  $n$  is in the range of 2-12. A branching polyamine with  $n = 4$  is commercially available under the name of "Astramol Am4" from DSM New Business Development (The Netherlands). After removing the excess branching amine, the 2nd reduction-amination reaction is performed using the product obtained in the 1st reduction amination and an aldehyde, in an excess, expressed by the general formula  $R\text{-CHO}$  (here  $R$  is aryl, substituted aryl, alkylaryl, substituted alkylaryl, pyridyl, or substituted pyridyl with 5-20 carbon atoms). Examples of a desirable aldehyde that can be used for preparing this type of micelle-forming component are listed below, but this list is not inclusive. Preferable aldehydes are: piperonal, 2,3-(methylenedioxy)benzaldehyde, 1-naphthaldehyde, 2-naphthaldehyde, 4-methoxy-1-naphthaldehyde, 4-biphenylcarboxyaldehyde, 3-phenoxybenzaldehyde, 4-phenoxybenzaldehyde, 2-fluorencarboxyaldehyde, 3-benzyloxybenzaldehyde, 4-benzyloxybenzaldehyde, 3-(4-methoxyphenoxy)-benzaldehyde, 9-anthraldehyde, 2-benzyloxy-3-methoxybenzaldehyde, 3-benzyloxy-4-methoxybenzaldehyde and 4-benzyloxy-3-methoxybenzaldehyde.

[0035] The amount of the vat dye in the ink composition of the present invention is preferably 0.1-40 wt% of the micelle-forming component.

[0036] Water

Water is the main solvent of the aqueous ink composition of the present invention. Usually, deionized water is used. The "aqueous medium" in the present invention means a mixture of water, a cosolvent that is miscible with water, a water-soluble surfactant and a water-soluble additive. The desirable amount of the aqueous medium in the ink composition of the present invention is 50-99.8 % by weight.

[0037] Cosolvent that is miscible with water

The ink composition of the present invention can contain one or multiple cosolvents, based on best possible prescriptions of the ink composition. Organic cosolvents that are miscible with water are well-known. Such examples are as follows: (1) alcohols, such as isopropyl alcohol, butyl alcohol, etc., (2) ketones, such as acetone, methylethyl ketone, etc., (3) ethers, such as a tetrahydrofuran and dioxane, (4) esters, such as ethyl acetate, propylene carbonate, etc., (5) polyhydric alcohols, such as ethylene glycol, glycerol, glycerol ethoxylate, propylene glycol, butylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, 1,2-pentanediol, 1,2-hexanediol, polyethylene glycol, polypropylene glycol, 1,2,6-hexatriol, thioglycol, etc., (6) alkyl ethers of polyhydric alcohols, such as diethylene glycol mono-n-butyl ether, triethylene glycol mono-n-butyl ether, diethylene glycol mono-n hexyl ether, dipropylene glycol monomethyl ether etc., (7) nitrogen-containing compounds, such as urea, pyrrolidone, and N-methyl-2-pyrrolidone, and (8) sulfur-containing compounds, such as dimethyl sulfoxide, and tetramethylene sulfoxide. Of course, the above list is not inclusive, so as not to limit the preparation of the ink composition of the present invention. In other words, other cosolvents can also be used, and are within the scope of the present invention.

[0038] Water-soluble surfactant

The ink composition of the present invention can contain one or multiple water-soluble surfactants, based on the best possible prescriptions of the ink composition. In general, non-ionic surfactants are preferable due to their non-foaming property. Examples of useful surfactants are as follows: acetylenediol ethylene oxide adducts, higher alcohol ethylene oxide adducts, alkylphenol ethylene oxide adducts, higher alkylamine ethylene oxide adducts, ethylene oxide propylene oxide copolymers, and polyether-modified dimethyl polysiloxane. Of course, the above list is not inclusive, so as not to limit the preparation of the ink composition of the present invention. In other words, other surfactants can also be used, and are within the scope of the present invention.

#### [0039] Other components

In order to obtain an ink composition with a pH values above 8, one or more bases can be added to the ink besides the components described above. Preferable bases include inorganic bases, organic bases, and their mixtures. Examples of suitable bases are as follows: lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide, rubidium hydroxide, cesium hydroxide, ammonia, methylamine, dimethylamine, trimethylamine, morpholine, N-methylmorpholine, monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, tri-isopropanolamine, N-methylmonoethanolamine, N,N-dimethylmonoethanolamine, N-methyldiethanolamine, and tetramethylammonium hydroxide. In the ink, pH buffer, germicide, anticorrosion agent, viscosity-adjusting agent, ultraviolet absorbent, and anti-oxidant, in addition to the alkaline additives, can also be included. There is no special limit to the total amount of the other components used for the ink. The amount of all components of the ink is controlled so that the surface tension of the ink is in the range of about 20-40 dyne/cm and the viscosity of the ink is in the range of about 1.0-10.0 mPas.

#### [0040] Preparation of ink

The ink composition of the present invention, in theory, can be prepared by any known method. However, as pointed out above, the method of using the reduced leuco salt/base of the vat dye did not yield a stable liquid dispersion in our work. Thus, methods for preparing the stable vat dye liquid dispersion of the present invention should all use the standard oxidized form of the vat dye. Specifically, a solution of the standard oxidized form of the vat dye in a strongly polar organic solvent, such as dimethyl sulfoxide, , N-methyl-2-pyrrolidone, dimethylformamide, dimethylacetamide, or sulfolane hexamethyl phosphoramidate, is used.

[0041] In one useful method, at least one vat dye and at least one micelle-forming component are first partially or completely dissolved in a strongly polar organic solvent. The micelle-forming component is dissolved in the form of the nondissociated free acid. Generally, such a micelle-forming component is completely soluble in a strongly polar organic solvent under these conditions. The degree to which the vat dye as a starting material is dissolved in a strongly polar organic solvent is dependent on the type of the vat dye and on the codissolution energy with the micelle-forming component.

After homogenization by stirring, milling, heating, sonication, or their combination, a suitable solvent is added, precipitating a solid material containing both the vat dye and

the micelle-forming component. Alcohols and ketones are useful precipitating solvents in the present invention. Specifically, the solvent selected is dependent on the type of vat dye and micelle-forming component. After precipitating this solid, it is dispersed in an aqueous alkali solution by stirring, milling, heating, sonication, or their combination. The amount of the base in the aqueous solution is such that it is sufficient for neutralizing the free nondissociated acid form of the micelle-forming component and for controlling the pH value of the liquid dispersion to above 8 but below 10. As the desirable base for preparing the aqueous alkaline solution, an inorganic base, organic base, or their mixtures can be used. Such examples have already been mentioned above under "Other components".

[0042] In another useful method that shares many similarities with the above method, at least one vat dye and at least one micelle-forming component are first partially or thoroughly dissolved in a strongly polar organic solvent. As described above, the micelle-forming component is dissolved in the form of nondissociated free acid. After homogenization by stirring, milling, heating, sonication, or their combination, a non-aqueous alkali solution is added slowly. Depending on the type of micelle-forming component, the base in the non-aqueous solution, and strongly polar organic solvent, this addition could precipitate a solid material containing both the vat dye and micelle-forming component. The amount of the non-aqueous alkaline solution is such that it is sufficient for neutralizing the nondissociated free acid form of the micelle-forming component. If the solid material is precipitated, it is dispersed in the non-aqueous alkaline solution by stirring, milling, heating, sonication, or their combination. If no solid material is precipitated, a suitable solvent has to be added to precipitate it. As described above, useful solvents in the present invention include alcohols and ketones. After the solid material is precipitated, it is dispersed in the non-aqueous alkali solution by stirring, milling, heating, sonication, or their combinations.

[0043] The vat dye liquid dispersion obtained by either of the above two methods can be concentrated and/or purified by known methods before use for preparing the ink for the inkjet printer. A useful method for the concentration and purification is ultrafiltration. By carefully choosing the pore size of the ultrafiltration membrane, soluble impurities, including excess micelle-forming component and base are forced to flow through the ultrafiltration membrane as filtrate. In general, in order to remove insoluble components that are not dispersed, it is desirable to filter the liquid dispersion or ink composition. Both metal mesh filter and membrane filter are usable. For the filtration, a pressure may

be applied to the liquid dispersion, or the pressure of the receiver end of the filtration apparatus may be reduced. Centrifugal separation can also be performed in order to remove large particles that could lead to plugging of the nozzle installed in the printer head of the inkjet printer. Once the purified and concentrated liquid dispersion of the vat dye is obtained, the desired components are added in an effective order to prepare an ink. After an ink is prepared, depending on the composition, it may be filtered again.

[0044] Although there is no intention to be too theoretical, it is believed that a stable vat dye liquid dispersion can be obtained by the method of the present invention for several reasons. First reason: the micelle-forming component specified in the patent claims of the present invention is used as a special type of means for dispersion. The micelle-forming component meeting the requirement of forming micelles with an average diameter larger than 20 nm in an aqueous solution is limited to a polymer with two different blocks for all practical purposes. One of the two different blocks is a polymeric electrolyte in an aqueous solution, while the other block is a hydrophobic compound with comparatively a higher molecular weight. When dissolved in an aqueous solution, such polymers aggregate to form uniform spherical micelles. Within the micelles, the insoluble hydrophobic block is isolated in the core of micelle while the soluble polymeric electrolyte block forms the shell that disperses the micelles in a solution state. This special micelle type is apparently similar to the well-known surfactant micelles. However, this micelle is much larger and more stable. The standard oxidized form of a vat dye is a hydrophobic substance, insoluble in water, but it has strong affinity to similar hydrophobic substances. Although, again, there is no intention to be too theoretical, a hydrophobic vat dye has strong affinity to the large hydrophobic core of the micelle of the present invention, which gives rise to the advantage of greatly contributing to the stability of the vat dye liquid dispersion.

[0045] The second reason for being able to obtain a stable vat dye liquid dispersion is the following: the hydrophobic vat dye is included in the hydrophobic core of the micelle as a hydrophobic constituting species. According to the method of the present invention, at least one hydrophobic vat dye and at least one micelle-forming component are dissolved in a strongly polar solvent. The two blocks of the micelle-forming polymer of the present invention exhibit a great difference in that even in a strongly polar organic solvent the polymer molecules themselves have weak aggregation. The higher the polarity of the organic solvent, the more similar is the self-aggregation of the polymer to the self-aggregation in an aqueous solution, that is, presumably formed from the hydrophobic

core and the shell that is formed by a strong interaction of the hydrophilic portion with the solvent. Almost all standard oxidized forms of vat dyes have a lower solubility in a non-aqueous polar organic solvent even in the presence of the micelle-forming component of the present invention, but a homogeneous solution can be obtained. Again, although there is no intention to be too theoretical, the hydrophobic vat dye has strong affinity to the hydrophobic core of the micelle, which gives rise to the significant advantage of greatly contributing to the solubility of the vat dye liquid dispersion in a strongly polar organic solvent.

[0046] The third reason for being able to obtain a stable vat dye liquid dispersion is the following: The micelles containing the hydrophobic vat dye in the hydrophobic core are maintained before aggregation during the transition from a strongly polar organic medium to an aqueous solution. By the above first method, after a homogeneous solution is obtained, a precipitating solvent is added. Alcohols and ketones, that are the types of the solvent used for this purpose, are not expected to break up the core of the micelle. By the above second method, after a homogeneous solution is obtained, a non-aqueous alkali solution is added. The free acid/nondissociating portions of the micelles are converted into a polymeric electrolyte by this addition. Micelles that are not converted are precipitated. This type of precipitation is not expected to break up the core of the micelle. Although, again, there is no intention to be too theoretical, micelles that do not undergo the change in inclusion of a hydrophobic vat dye in a hydrophobic core, undergo the transition from an organic solvent to an aqueous solution, which gives rise to the advantage of greatly contributing to the preparation of the stable vat dye liquid dispersion.

[0047]

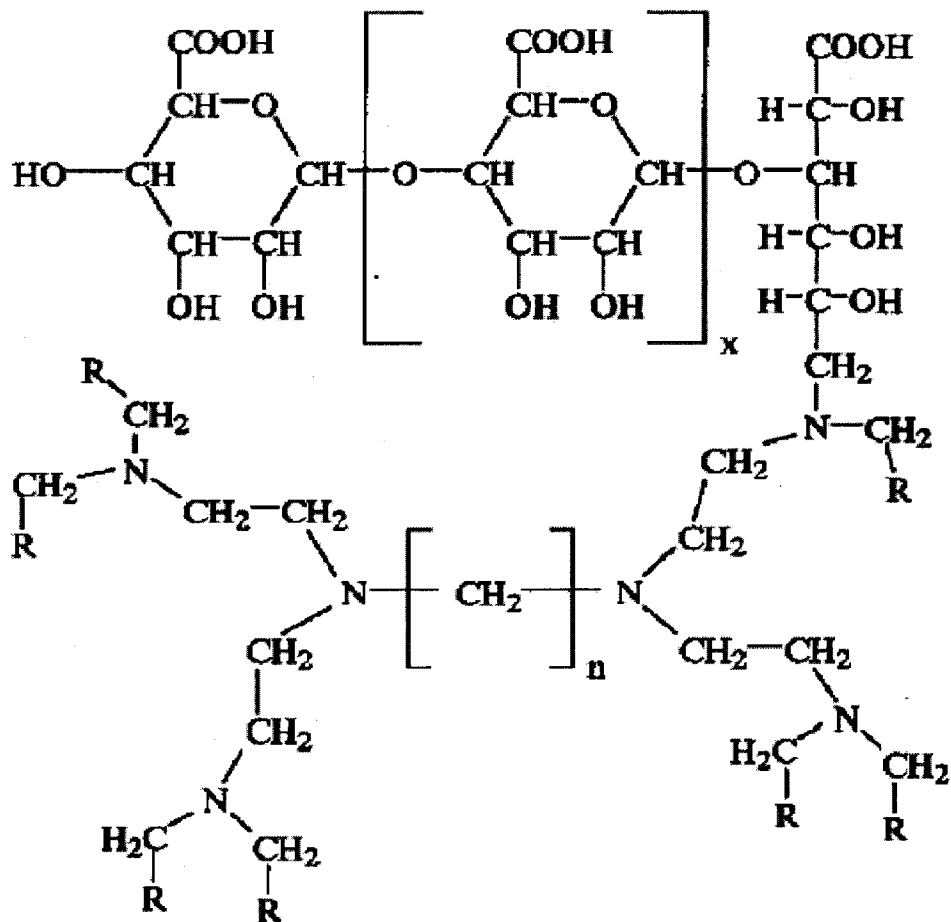
[Practical Examples] The present invention is further clarified by the following specific practical examples. All procedures were carried out within an adequately ventilated hood.

[0048] Micelle-forming component

A micelle-forming component represented by the following general formula was prepared as follows.

[0049]

[Formula 4]



In the formula, the average value  $x$  of the polydispersed oligosaccharide portion is 5;  $n$  is 4; and  $R$  is 1-naphthyl.

[0050] One hundred and fifty g of alginic acid (super-hypoviscous alginic acid; KIBUN FOOD CHEMIFA, Co. Ltd, Japan) was added to 500 mL of deionized water in a 2000-mL beaker, to form a slurry state. While stirring from the top with a stirring machine, 28.2 g of lithium hydroxide monohydrate was added to this slurry. Furthermore deionized water was added to a total volume of 600 mL. Then 100 g of 34.5 wt% hydrogen peroxide solution was added. The resultant solution was stirred for 4 hr, and then allowed to stand for 16 hr. Next, 1 mL n-nonanol as a defoaming agent and 40 mL

of a freshly prepared solution containing 0.65 g of ferrous sulfate heptahydrate were added to the alginic acid/hydrogen peroxide solution under stirring. The solution was stirred vigorously for 4 hr. Significant heat generation occurred during this period of time, which then subsided. This was followed by the addition of 45 g of 34.5 wt% hydrogen peroxide. The resultant solution was stirred for a short while, and then allowed to stand for 16 hr. Subsequently, mild heat generation occurred. After the generation of heat subsided, the color of the solution became dark. The mixture was heated to 50°C. The solution that turned dark was cooled to room temperature, and then filtered through a Whatman No. 1 filter paper. The filtrate was transferred to a 1-L flask, and then concentrated to 300 mL in a rotary evaporator connected to a recycle aspirator. The water bath temperature of the rotary evaporator was maintained at about 55°C. The dark-colored concentrated solution was transferred to a 1-L beaker, and then washed with water. Total volume was adjusted to 350 mL. Then 350 mL of glacial acetic acid was added to this solution under vigorous stirring, forming a soft precipitate. The mixture was sonicated for 30 min, and then allowed to stand for 16 hr. The solid material was separated by centrifuging the mixture in a desktop centrifuge. A portion of this solid material was transferred to four 100-mL centrifuge tubes, and centrifuged at 3500 rpm for 1 hr. After the supernatants were discarded, the remaining uncentrifuged portion was transferred to the previous four centrifuge tubes. The centrifuge tubes that were full were centrifuged at 3500 rpm for 1 hr. After washing with 100 mL of water, the entire solid material was transferred to a 1-L polypropylene container. The polypropylene container was sealed and then allowed to stand in a constant temperature dryer at 60°C for 16 hr. Next, anhydrous ethanol was added slowly until the total volume became 1 L under vigorous stirring. The mixture was filtered through a Whatman No. 1 filter paper. The wet solid material was washed with 95% ethanol, and then was air-dried. Finally, the solid material was dried under reduced pressure to a specific weight. The yield of the product was 20 g. The procedure was repeated six times to obtain a total of about 120 g of product. The average degree of polymerization of the oligosaccharide was determined by the method of P. A. Shaffer and M. Somogyi (J. Biol. Chem. 1933, 100, 695-713). Galacturonic acid monohydrate recrystallized from water and ethanol was used as a standard for comparison with the monosaccharide by this method. The average degree of polymerization of the oligosaccharide sample was 7. The value for  $x$ , that is equivalent to average degree of polymerization by the above formula, is 5.

[0051] The polyanionic nature of the oligosaccharide described above was confirmed by the method of P. J. Simms, A. T. Hotchkiss, Jr., P. L. Irwin and K. B. Hicks



(Carbohydrate Research, 1995, 278, 1-9) using high performance liquid chromatography (HPLC). A Hewlett Packard 1100 Series high performance liquid chromatography instrument was used, with acetonitrile-sodium phosphate buffer solution (pH 5, 50:50) as mobile phase to elute the sample from a Cyclobond I column (Tokyo Kasei, 250 mm x 4.6 mm). An oligosaccharide peak equivalent to a degree of polymerization of 3-10 was observed, and it was confirmed that the oligosaccharide component behaved as a polyanion at pH 5. From the standpoint of physicochemical principles, this behavior is presumed to be maintained in an aqueous solution with a pH value above 8. Similarly, it is presumed that a micelle-forming component prepared from this oligosaccharide by a method, which will be described in detail later, also behaves as a polyanion in an aqueous solution with a pH value above 8.

[0052] Then 120 g of the oligosaccharide prepared above and 75 g of the branching polyamine "Astramol Am4" (DSM New Business Development, Netherlands) were dissolved in 500 mL of deionized water in a 5-L beaker. The beaker, without being covered, was allowed to stand for five days in a hood with thorough ventilation. Then 33 g of sodium borohydride was added to the viscous solution obtained, under vigorous stirring from the top, with an agitator. The solution was allowed to stand for 16 hr after continuous stirring for 8 hr. Next, methanol was slowly added under vigorous stirring until the total volume became 5 L. A soft solid yellow material precipitated upon the addition of methanol. After the mixture was allowed to stand for 16 hr, a significant amount of the solid material precipitated. The supernatant was discarded, and then methanol was added under vigorous stirring until the total volume became 5 L. The mixture was again allowed to stand for 16 hr to precipitate the solid material. The supernatant was discarded so that the amount of methanol remaining in the solid slurry was as little as possible.

[0053] Then 1.5 L of dimethyl sulfoxide and 70 g of 1-naphthaldehyde were added to the slurry prepared above while under stirring. The slurry was heated to 55°C, and stirred for 6 hr. After the mixture was allowed to stand for 16 hr, 200 mL of a methanol solution of sodium cyanoborohydride and tetraethylammonium [sic, hydroxide?] was added under vigorous stirring, which was prepared from 25 g of 95% sodium cyanoborohydride and 70 g of tetraethylammonium chloride decomposed [sic] in methanol. The mixture was stirred for 8 hr and then allowed to stand for 16 hr. Next, 350 mL of a methanol solution of sodium cyanoborohydride and tetraethylammonium [sic, hydroxide?] was added, which was prepared from 100 g of 1-naphthaldehyde, 40 g of 95% sodium

cyanoborohydride and 105 g of tetraethylammonium chloride decomposed [sic] in methanol. Trifluoroacetic acid was added dropwise until the entirety of the solid material was just dissolved under vigorous stirring. The amount of the trifluoroacetic acid added was about 140 g. The solution that was brownish yellow to brown was stirred for 8 hr, and then allowed to stand for 16 hr. The solution was heated to 55°C. It was further stirred for 10 hr, and then allowed to stand for 16 hr. Under vigorous stirring, 95% ethanol was added until the total volume reached 5 L. A soft yellowish white precipitate was formed as alcohol was added. The beaker was covered and allowed to stand for 40 hr. More than half of the supernatant was discarded. The remaining mixture was transferred into a 100-mL centrifuge tube, followed by centrifugal separation at 3000 rpm for 30 min to separate the solid material. The separated wet solid material was suspended for 30 min in boiling methanol. The mixture was cooled to room temperature and then subjected to ultrafiltration with a glass filter with a fine pore (pore size: 16-40 microns). The solid was washed with methanol several times, and then air-dried. Finally, the solid was dried under reduced pressure until the weight became constant. The yield of the product was 210 g.

[0054] Then 300 mg of the dried solid was introduced into 5 mL of deionized water, and 5% lithium hydroxide was added dropwise to dissolve the solid. The pH of the solution was found to be 10 with a standard pH indicator paper. Homogenization was carried out by sonication for 5 min, and then a Photol Otsuka Electronics ELS-800 photon correlation photometer was used to measure the particle diameter of the micelle-forming component. The measured particle diameter was 78 nm.

#### [0055] Preparation of liquid dispersion

##### Yellow liquid dispersion

Thirty g of the micelle-forming component (prepared above), 16 g of Indanthren Yellow 5G (from Australia, NSW 2031, Randwick, Batik Oetoro) and 400 mL of dimethyl sulfoxide were mixed in a 3-L beaker. The mixture was heated to 70°C, and was stirred vigorously from the top with an agitator for 2 hr. Next, the beaker was moved to an ultrasonic device and sonicated for 30 min. This treatment yielded a homogeneous solution. Under vigorous stirring from the top, isopropyl alcohol was added until the total volume reached 2.5 L. A solid yellow material precipitated upon the addition of isopropyl alcohol. After allowing the mixture to stand for 16 hr, the solid material was clearly separated from the supernatant. The majority of the supernatant was discarded, and the remainder was put into a 100-mL centrifuge tube, followed by centrifugal

separation at 3500 rpm for 1 hr. The solid material was added to 300 g of deionized water containing 5 g of lithium hydroxide monohydrates. The mixture was stirred with a magnetic stirrer for 2 hr, obtaining a homogeneous liquid dispersion. After sonication for 15 min, the liquid dispersion was filtered through a 5-micron membrane filter, removing a small amount of insoluble material. The pH of the liquid dispersion at that point was measured with a pH meter as 11.5. A laboratory Millipore Minitan equipped with 10,000 NMWL low-binding regenerated cellulose filters (ten sheets) was used to perform ultrafiltration, removing excessive lithium hydroxide, isopropyl alcohol and dimethyl sulfoxide from the liquid dispersion. To the liquid dispersion, deionized water (1500 mL) was added in several aliquots to compensate the loss of waste liquid. After the final addition of deionized water, the liquid dispersion was concentrated to about 80 mL. Then, deionized water was added dropwise to adjust the weight of the liquid dispersion to 128 g. The pH of the generated yellow liquid dispersion was 9.5. The particle diameter measured with a Photol Otsuka Electronics ELS-800 photon correlation photometer was 101 nm.

#### [0056] Red liquid dispersion

Thirty g of the micelle-forming component prepared above, 15 g of Indanthren Red 3B (from Australia, NSW 2031, Randwick, Batik Oetoro) and 500 mL of N-methyl-2-pyrrolidone were mixed in a 3-L beaker. The mixture was heated to 70°C and was stirred vigorously from the top with an agitator for 2 hr. Next, the beaker was moved to an ultrasonic device and sonication was performed for 30 min. A homogeneous solution was obtained by this processing. Under vigorous stirring from the top, 95% ethanol was added to the mixture to a total volume of 3 L. A solid state red material was precipitated by the addition of 95% ethanol. When the mixture was allowed to stand for 16 hr, the solid material was clearly separated from the supernatant. The majority of the supernatant was discarded, and the remainder was put into a 100-mL centrifuge tube, followed by centrifugal separation at 3500 rpm for 1 hr. The solid material was added to 300 g of deionized water containing 5 g of lithium hydroxide monohydrate. The mixture was stirred with a magnetic stirrer for 2 hr, obtaining a homogeneous liquid dispersion. After performing sonication of the liquid dispersion for 15 min, the liquid dispersion was filtered through a 5-micron membrane filter, removing a small amount of insoluble material. The pH of the liquid dispersion at that point was measured with a pH meter as 11.7. Laboratory Millipore Minitan equipped with 10,000 NMWL low binding regenerated cellulose filters (ten sheets) was used to perform ultrafiltration, removing excessive lithium hydroxide, ethanol and N-methyl-2-pyrrolidone from the liquid

dispersion. To the liquid dispersion, deionized water (1500 mL) was added in several aliquots to compensate the loss of waste liquid. After final addition of deionized water, the liquid dispersion was concentrated to about 75 mL. Then, deionized water was added dropwise to adjust the weight of the liquid dispersion to 125 g. The pH of the generated red liquid dispersion was 9.5. The particle diameter measured with a Photolab Otsuka Electronics ELS-800 photon correlation photometer was 98 nm.

#### [0057] Blue liquid dispersion

Thirty g of the micelle-forming component prepared above, 12 g of Indanthren Blue BC (from Australia, NSW 2031, Randwick, Batik Oetoro) and 500 mL of N-methyl-2-pyrrolidone were mixed in a 3-L beaker. The mixture was heated to 70°C and was stirred vigorously from the top with an agitator for 2 hr. Next, the beaker was moved to an ultrasonic device and sonication was performed for 30 min. A homogeneous solution was obtained by this processing. Under vigorous stirring from the top, 1 L of ethanol containing 25 g of tetramethylammonium hydroxide pentahydrate was added to the mixture. A solid state blue material was precipitated by the addition of the alkaline solution. When the mixture was allowed to stand for 16 hr, the solid material was clearly separated from the supernatant. The majority of the supernatant was discarded, and the remainder was introduced into a 100-mL centrifuge tube, followed by centrifugal separation at 3500 rpm for 1 hr. The solid material was added to 300 g of deionized water containing 20 g of lithium trifluoromethanesulfonate. The mixture was stirred with a magnetic stirrer for 2 hr, obtaining a homogeneous liquid dispersion. After performing sonication of the liquid dispersion for 15 min, the liquid dispersion was filtered through a 5-micron membrane filter, removing a small amount of insoluble material. The pH of the liquid dispersion at that point was measured with a pH meter as 11.6. A laboratory Millipore Minitan equipped with 10,000 NMWL low binding regenerated cellulose filters (ten sheets) was used to perform ultrafiltration, removing the excess lithium hydroxide, tetramethylammonium salt, ethanol and N-methyl-2-pyrrolidone from the liquid dispersion. To the liquid dispersion, deionized water (1500 mL) was added in several aliquots to compensate the loss of waste liquid. After final addition of deionized water, the liquid dispersion was concentrated to about 70 mL. Then, deionized water was added dropwise to adjust the weight of the liquid dispersion to 120 g. The pH of the generated red liquid dispersion was 9.5. The particle diameter measured with Photolab Otsuka Electronics ELS-800 photon correlation photometer was 91 nm.

#### [0058] Black liquid dispersion

Thirty g of the micelle-forming component prepared above, 20 g of Indanthren Black AC (from Australia, NSW 2031, Randwick, Batik Oetoro) and 500 mL of dimethyl sulfoxide were mixed in a 3-L beaker. The mixture was heated to 60°C and was stirred vigorously from the top with an agitator for 2 hr. Next, the beaker was moved to an ultrasonic device and sonication was performed for 30 min. A homogeneous solution was obtained by this processing. Under vigorous stirring from the top, 1 L of ethanol containing 25 g of tetramethylammonium hydroxide pentahydrate was added to the mixture. A solid black material was precipitated by the addition of the alkaline solution. When the mixture was allowed to stand for 16 hr, the solid material was clearly separated from the supernatant. The majority of the supernatant was discarded, and the remainder was introduced into a 100-mL centrifuge tube, followed by centrifugal separation at 3500 rpm for 1 hr. The solid material was added to 300 g of deionized water containing 20 g of lithium trifluoromethanesulfonate. The mixture was stirred with a magnetic stirrer for 2 hr, obtaining a homogeneous liquid dispersion. After performing sonication of the liquid dispersion for 15 min, the liquid dispersion was filtered through a 5-micron membrane filter, removing a small amount of insoluble material. The pH of the liquid dispersion at that point was measured with a pH meter as 11.5. Laboratory Millipore Minitan equipped with 10,000 NMWL low binding regenerated cellulose filters (ten sheets) was used to perform ultrafiltration, removing the excess lithium salt, tetramethylammonium salt, ethanol and dimethyl sulfoxide from the liquid dispersion. To the liquid dispersion, deionized water (1500 mL) was added in several aliquots to compensate the loss of waste liquid. After final addition of deionized water, the liquid dispersion was concentrated to about 90 mL. Then, deionized water was added dropwise to adjust the weight of the liquid dispersion to 135 g. The pH of the generated red liquid dispersion was 9.5. The particle diameter measured with Photol Otsuka Electronics ELS-800 photon correlation photometer was 106 nm.

#### [0059] Preparation of general ink

Under stirring, the components indicated in the following Table 1 were introduced into a beaker in a particular order. The mixture was agitated for 3 hr. Next, the mixture was filtered through a 5-micron membrane filter, obtaining an ink suitable for an inkjet printer. In Table 1 the following symbols were used: water = W; glycerol = GLY; 2-pyrrolidone = 2P; triethylene glycol = TEG; triethylene glycol mono-n-butyl ether = TEG-mBE; and Surfynol 465 (product name, Air Products, Inc) = S465. The measured viscosity value for each of the four inks with a density of 1.08 g/mL was 4.2 mPa·s.

[0060]

[Table 1]

ink	ink composition
yellow ink	yellow liquid dispersion(96), W(52), 2P(4), GLY(30), TEG(6), TEG-mBE(10), S465(2)
red ink	red liquid dispersion(83), W(65), 2P(4), GLY(30), TEG(6), TEG-mBE(10), S465(2)
blue ink	blue liquid dispersion(67), W(77), 2P(4), GLY(30), TEG(8), TEG-mBE(10), S465(2)
black ink	black liquid dispersion(76), W(81), 2P(5), GLY(22), TEG(4), TEG-mBE(10), S465(2)

[0061] The numbers in parentheses in the table represent additional amounts (g).

[0062] Comparative Examples

Comparative Example          Liquid dispersion A

The same procedures as those for preparing the above yellow liquid dispersion were performed, except that 30 g of Joncryl I682 (product name, Johnson Polymers Inc.) was used instead of the micelle-forming component used for the above preparation of the yellow liquid dispersion. Before attempting this comparative example, 1300 mg of Joncryl 682 was added to 5 mL of deionized water, and dissolved by dropwise addition of 5% lithium hydroxide solution. The pH of the resultant solution was measured with a standard pH indicator paper as 10. After performing sonication of the solution for 5 min for homogenization, the particle diameter was measured with Photol Otsuka Electronics ELS-800 photon correlation photometer. However, the measurement of the sample could not be completed: no evidence of formation of micelles was obtained. Thirty g of Joncryl 682, 16 g of Indanthren Yellow 5G and 400 mL of dimethyl sulfoxide were mixed in a 3-L beaker. The mixture was heated to 70°C and was stirred vigorously from the top with an agitator for 2 hr. Next, the beaker was moved to an ultrasonic device and sonication was performed for 30 min. A homogeneous solution was not obtained even by this processing. Under vigorous stirring from the top, isopropyl alcohol was added to the mixture to a total volume of 2.5 L. A heterogeneous solid yellow material was

precipitated by the addition of isopropyl alcohol. When the mixture was allowed to stand for 16 hr, the solid was clearly separated from supernatant. The majority of the supernatant was discarded, and the remainder was put into a 100-mL centrifuge tube, followed by centrifugal separation at 3500 rpm for 1 hr. The solid material was added to 300 g of deionized water containing 5 g of lithium hydroxide monohydrate, obtaining a mixture containing large yellow crystals. Even after stirring for 4 hr, the product did not become homogeneous. Sonication treatment was not effective either. When filtered through a 10-micron mesh made of stainless steel, the yellow crystals were almost completely separated from the colorless filtrate. Since a homogeneous liquid dispersion was not obtained, this sample could not be evaluated any further.

#### [0063] Comparative Example      Liquid dispersion B

The same procedures as those for preparing the above red liquid dispersion were performed, except that 30 g of the free acid of Demol AS (product name, Kao) was used instead of the micelle-forming component that was used for the above preparation of the red liquid dispersion. Fifty g of Demol AS was dissolved in 500 g of deionized water, and then applied onto an ion-exchange column packed with 300 g of the strongly acidic ion-exchange resin Dowex 50WX2-200. The eluate was concentrated in a rotary evaporator to remove the water. The solid was dried under reduced pressure. Before attempting this comparative example, 300 mg of the dried solid material was added to 5 mL of deionized water and was dissolved by dropwise addition of a 5% lithium hydroxide solution. The pH of the resultant solution was measured with a standard pH indicator paper as 10. After performing sonication of the solution for 5 min for homogenization, the particle diameter was measured with Photol Otsuka Electronics ELS-800 photon correlation photometer. However, the measurement of the sample could not be completed: no evidence of formation of micelles was obtained. Then 30 g of the free acid of Demol AS, 15 g of Indanthren Red 3B and 500 mL of N-methyl-2-pyrrolidone were mixed in a 3-L beaker. The mixture was heated to 70°C and was stirred vigorously from the top with an agitator for 2 hr. Next, the beaker was moved to an ultrasonic device and sonication was performed for 30 min. A homogeneous solution was not obtained even by this processing. Under vigorous stirring from the top, 95% ethanol was added to the mixture to a total volume of 3 L. A heterogeneous solid red material was precipitated by the addition of 95% ethanol. When the mixture was allowed to stand for 16 hr, the solid was clearly separated from the supernatant. The majority of the supernatant was discarded, and the remainder was introduced into a 100-mL centrifuge tube, followed by centrifugal separation at 3500 rpm for 1 hr. The solid

material was added to 300 g of deionized water containing 5 g of lithium hydroxide monohydrate, obtaining a mixture containing large red crystals. Even after stirring for 4 hr, it did not become homogeneous. Sonication treatment was not effective either. When filtered through a 10-micron mesh made from stainless steel, the red crystals were almost separated from the almost colorless filtrate. Since a homogeneous liquid dispersion was not obtained, this sample could not be evaluated any further.

[0064] Comparative Example            Liquid dispersion C

The same procedures as those for preparing the above blue liquid dispersion were performed, except that a styrene-maleic acid copolymer partially containing isobutyl ester (Sigma-Aldrich Co.) was used instead of the micelle-forming component used for the above preparation of the blue liquid dispersion. Before attempting this comparative example, 300 mg of the styrene-maleic acid copolymer partially containing isobutyl ester was added to 5 mL of deionized water, and dissolved by dropwise addition of a 5% lithium hydroxide solution. The pH of the resultant solution was measured with a standard pH indicator paper as 10. After performing sonication of the solution for 5 min for homogenization, the particle diameter was measured with a Photol Otsuka Electronics ELS-800 photon correlation photometer. However, the measurement of the sample could not be completed: no evidence for the formation of micelles was obtained.

[0065] Thirty g of the styrene-maleic acid copolymer partially containing isobutyl ester, 12 g of Indanthren Blue BC and 500 mL of N-methyl-2-pyrrolidone were mixed in a 3-L beaker. The mixture was heated to 70°C and was stirred vigorously from the top with an agitator for 2 hr. Next, the beaker was moved to an ultrasonic device and sonication was performed for 30 min. A homogeneous solution was not obtained even by this processing. Under vigorous stirring from the top, 1 L of ethanol containing 25 g of tetramethylammonium hydroxide pentahydrate was added to the mixture. A heterogeneous solid blue material was precipitated by the addition of the alkaline solution. When the mixture was allowed to stand for 16 hr, the solid material was clearly separated from supernatant. The majority of the supernatant was discarded, and the remainder was introduced into a 100-mL centrifuge tube, followed by centrifugal separation at 3500 rpm for 1 hr. The solid material was added to 300 g of deionized water containing 20 g of lithium trifluoromethanesulfonate, obtaining a mixture containing large blue crystals. Even after stirring for 4 hr, it did not become homogeneous. Sonication treatment was not effective either. When filtered through a 10-micron mesh made from stainless steel, the blue crystals were separated from the



almost colorless filtrate. Since a homogeneous liquid dispersion was not obtained, this sample could not be evaluated any further.

#### [0066] Comparative Example                      Liquid dispersion D

The same procedures as those for preparing the above black liquid dispersion were performed, except that 30 g of the free acid of styrenesulfonic acid-maleic acid copolymer sodium salt (Sigma-Aldrich Co.) was used instead of the micelle-forming component used for the above preparation of black liquid dispersion. Forty g of the styrenesulfonic acid-maleic acid copolymer sodium salt was dissolved in 500 g of deionized water, and then applied onto an ion exchange column packed with 350 g of the strongly acidic ion-exchange resin Dowex 50WX2-200. The eluate was concentrated in a rotary evaporator to remove the water. The solid material was dried under reduced pressure. Before attempting this comparative example, 300 mg of the dried solid material was added to 5 mL of deionized water, and dissolved by dropwise addition of 5% lithium hydroxide solution. The pH of the resultant solution was measured with a standard pH indicator paper as 10. After performing sonication of the solution for 5 min for homogenization, the particle diameter was measured with a Photol Otsuka Electronics ELS-800 photon correlation photometer. However, the measurement of the sample could not be completed; no evidence for formation of micelles was obtained. Thirty g of the free acid of styrenesulfonic acid-maleic acid copolymer sodium salt, 20 g of Indanthren Black AC and 500 mL of dimethyl sulfoxide were mixed in a 3-L beaker. The mixture was heated to 60°C and was stirred vigorously from the top with an agitator for 2 hr. Next, the beaker was moved to an ultrasonic device and sonication was performed for 30 min. A homogeneous solution was not obtained even by this processing. Under vigorous stirring from the top, 1 L of ethanol containing 25 g of tetramethylammonium hydroxide pentahydrate was added to the mixture. A heterogeneous solid state black material was precipitated by the addition of the alkaline solution. When the mixture was allowed to stand for 16 hr, the solid material was clearly separated from the supernatant. The majority of the supernatant was discarded, and the remainder was introduced into a 100-mL centrifuge tube, followed by centrifugal separation at 3500 rpm for 1 hr. The solid material was added to 300 g of deionized water containing 20 g of lithium trifluoromethanesulfonate, obtaining a mixture containing large black crystals. Even after stirring for 4 hr, it did not become homogeneous. Sonication treatment was not effective either. When filtered through a 10-micron mesh made from stainless steel, the black crystals were separated from the almost colorless filtrate. Since a homogeneous liquid dispersion was not obtained, this sample could not be evaluated any further.

[0067] Evaluation of the inks

As described below, the dependability, color gamut on ordinary and special papers, light resistance, ozone resistance, water resistance, moisture resistance and abrasion resistance of the inks shown in Table 1 were evaluated.

[0068] Test on dependability of continuous printing

Under continuous printing conditions, the dependability of the above inks was evaluated as follows. First, a heat-seal aluminum pack was filled with the ink, and sealed after degassing, which was then loaded into the black ink printing head of a PM-900C printer (product name, Seiko Epson). In order to first confirm that the ink is injected in the right direction from all nozzles (the angle deviation of the droplets of the ink injected from a nozzle is less than about  $\pm 0.5^\circ$ ), a line pattern was printed using all the nozzles. The printing pattern was changed to a solid block pattern of 360 dpi printed to the limit of the A4 form, and the printing speed was set to a rate of about four sheets per min. The block pattern was printed continuously for 5000 sheets. All the nozzles showed good directivity with all four inks tested. Over the 5000 sheets, no nozzle with missing print was observed.

[0069] Test on long-term storage dependability

The dependability of the above inks for long-term storage at print head was evaluated as follows. First, the ink was filled into a heat-sealed aluminum pack after degassing, which was then loaded into the black ink printing head of an MJ-510 printer (product name, Seiko Epson). In order to first confirm that the ink is injected in the right direction from all nozzles, a line pattern was printed using all the nozzles. The ink supplying part was removed from the print head, and then the print head was removed from the printer. The print head with cap removed was stored in an incubator at 40°C for 4 days. Then, again the print head was installed on the printer, and the ink-supplying part was installed on the print head. Printer screening procedures were carried out, and a line pattern was printed using all nozzles. All nozzles printed in the right direction. The screening procedure and line pattern printing were repeated. For all four inks tested, the screening procedures were repeated less than 4 times before complete recovery was seen, which suggests that the dependability was at a satisfactory level.

[0070] Test on heat cycle dependability

The dependability of the above inks over two extreme temperatures ( $-30^{\circ}\text{C}$ - $60^{\circ}\text{C}$ ) was evaluated as follows. First, the ink was degassed and filled into a 30-mL glass sample bottle. The sample bottle was placed in an incubator at  $60^{\circ}\text{C}$ , and stored at the same temperature for 24 hr. The sample was moved from the incubator to a constant temperature freezer at  $-30^{\circ}\text{C}$ , and stored at the same temperature for 24 hr. The cycle between two temperatures was repeated a total of 10 times. After the last cycle was completed, the ink was thawed at room temperature and the glass sample bottle was inverted gently several times. The occurrence of any precipitate on the bottom of the sample bottle was examined. Precipitation was not observed for any of the four inks tested, which suggests that the dependability was at a satisfactory level.

[0071] Evaluation of color gamut

Standard color patches for performing CIELAB color measurement assessment were printed using the Spectrolino of Gretag-Macbeth equipped the Spectroscan table, on ordinary and special papers. The representative of ordinary papers was the Xerox 4024 (Xerox Corp.), while that for special papers was the Premium Semigloss photographic paper of Epson. A Stylus Color 980 printer (product name, Seiko Epson) was used to print the four inks of the present invention. The standard ink for the Stylus Color 980 printer was used as a representative of dye-based inks prepared with a water-soluble dye. As a representative of pigment-based inks, the standard ink for Stylus Photo 2000P (product name, Seiko Epson) was used, and printed on the same printer. The gamut values on the above two papers are shown in Table 2. As shown in the table, the ink of the present invention showed a chroma equal to or better than that of the dye-based ink prepared using a water-soluble dye on both papers. As shown in Table 2, the ink of the present invention had a color gamut wider than that of the commercially available pigment-based ink on the ordinary paper. The color gamut of the ink of the present invention on the special paper was equal to that of the commercially available pigment-based ink.

[0072]

[Table 2]

ink (four colors) ----- paper for evaluation	ink of the present invention	standard ink for SC 980	standard ink for SP 2000P
Xerox 4024 (ordinary paper)	22	21	12
Premium Semigloss Photographic paper (special paper)	71	71	75

[0073] In the table, SC 980 is the printer Stylus Color 980; and SP 2000P is the printer Stylus Photo 2000P.

[0074] Test on light resistance

The Stylus Color 980 printer (product name, Seiko Epson) was used, and the standard color patches were printed using the four inks of the present invention on the Premium Semigloss Photograph paper from Epson. After drying overnight, the color patches were framed with glass cover. Subsequently, the framed test piece was loaded into a 5.4 klux fluorescence tenebrescence unit. The environment of the unit was set as 60% relative humidity at a temperature of 24°C. Using the Spectrolino of Gretag-Macbeth equipped with the Spectroscan table unit, the CIELAB colorimetric value  $\Delta E$  of the color patch that had undergone tenebrescence was measured, and was compared with a color patch that was not exposed. At 4, 8, 12, 16, and 20 weeks, each test piece was taken out and the  $\Delta E$  value was measured. The  $\Delta E$  values were plotted against klux·hr. All the four colors showed a linear line. The cutoff  $\Delta E$  value was set at 7, and average daily light exposure was 5 klux·hr. The light resistance of all the four inks was calculated as more than 60 years. This result was equal to or better than the highest value ever obtained with color photography. Thus, it was concluded that the ink of the present invention has a high level of light resistance.

[0075] Test on ozone resistance

The Stylus Color 980 printer (product name, Seiko Epson) was used to print standard color patches of the four inks of the present invention on the Premium Semigloss

photographic paper from Epson. Comparative color patches were printed on the same paper using the Stylus Color 980 printer and the dye-based standard ink for this computer and the Stylus Photo 2000P printer (product name, Seiko Epson) and the pigment-based standard ink for this computer. After drying overnight, the color patches were framed without glass cover. Subsequently, the framed test piece was placed in an ozone exposure room. The environment of the unit was set as 60% relative humidity at a temperature of 24°C and at an ozone concentration of 0.400 ppm. Using the Spectrolino of Gretag-Macbeth equipped with the Spectroscan table unit, the CIELAB colorimetric value  $\Delta E$  of the color patch that had undergone tenebrescence was measured, and was compared with a color patch that was not exposed. At 2, 4, and 6 days and 1, 2, 3, 4, 6, 8 and 10 weeks each, a test piece was taken out and the  $\Delta E$  value was measured. Thus, the data on  $\Delta E$  value vs. time of all four colors of each ink set were obtained. The  $\Delta E$  values were plotted against time. The curves showed an increase with a steep slope at the first 4-5 time points, and then there was a gradual linear increase. With all the inks of the present invention, the final  $\Delta E$  value was smaller than 10. Compared with the set of the dye-based inks, the tenebrescence of cyanogen was significant, with a final  $\Delta E$  value larger than 30. Compared with the set of pigment-based inks, the tenebrescence of cyanogen was significant, with a final  $\Delta E$  value larger than 15. For the inks of the present invention, a certain degree of ozone tenebrescence was also observed, but the degree was smaller than those with the commercially available dye-based and pigment-based inks. Therefore, it was concluded that the ink of the present invention has a high level of ozone resistance.

[0076] Test on water resistance

The Stylus Color 980 printer (product name, Seiko Epson) was used to print standard color patches (2 cm x 2 cm) of the four inks of the present invention on Xerox 4024 ordinary paper. After drying overnight, a disposable 1-mL pipette was used to carefully drip 1 drop of deionized water on the center of each patch. After drying for 24 hr, the test piece was examined visually. Color migration toward unprinted areas on the color patch was not observed for any of the four colors. Therefore, it was concluded that the ink of the present invention has a high level of water resistance.

[0077] Test on moisture resistance

The Stylus Color 980 printer (product name, Seiko Epson) was used to print standard color patches of the four inks of the present invention on the Premium Semigloss

photographic paper from Epson. After drying for 24 hr, the color patches were framed without glass cover. Subsequently, the framed test piece was placed in a moisture test room. The environment of the moisture test room was set as 70% relative humidity at a temperature of 24°C. Using Spectrolino of Gretag-Macbeth equipped with the Spectroscan table unit, the CIELAB colorimetric value  $\Delta E$  of the color patch that had been exposed to moisture was measured, and was compared with a color patch that was not exposed. At 10, 20, 40, 60 and 80 days, each test piece was taken out and the  $\Delta E$  value was measured. The increase in  $\Delta E$  value vs. sampling time was very little. With all four colors, the  $\Delta E$  values obtained by fitting based on log regression analysis were smaller than 6 after 50-years exposure to moisture. Therefore, it was concluded that the ink of the present invention has a high level of moisture resistance.

[0078] Test on abrasion resistance

The Stylus Color 980 printer (product name, Seiko Epson) was used to print text samples with the four inks of the present invention on Premium Semigloss photographic paper from Epson. After drying for 24 hr, a yellow marker pen (Zebra Pen 2) was used to continuously rub the same portion of the text twice. In order to measure the rough pressure at rubbing, the rubbing was performed on a balance. The rubbing pressure was 300 g with an error of  $\pm 50$  g on both occasions. For none of the four colors, color transcription into unprinted areas was observed. Therefore, it was concluded that the ink of the present invention has a high level of abrasion resistance.

---

Continued from front page:

F Theme (reference) 2C056 EA13 FC02  
 2H086 BA01 BA02 BA53 BA56 BA59  
 BA60 BA62  
 4J039 AB01 AD01 AD03 AD09 AE07  
 BE02 BE12 BE22 BE30 CA03  
 CA06 EA21 EA34 EA35 EA36  
 EA38 GA24 GA26 GA27 GA28